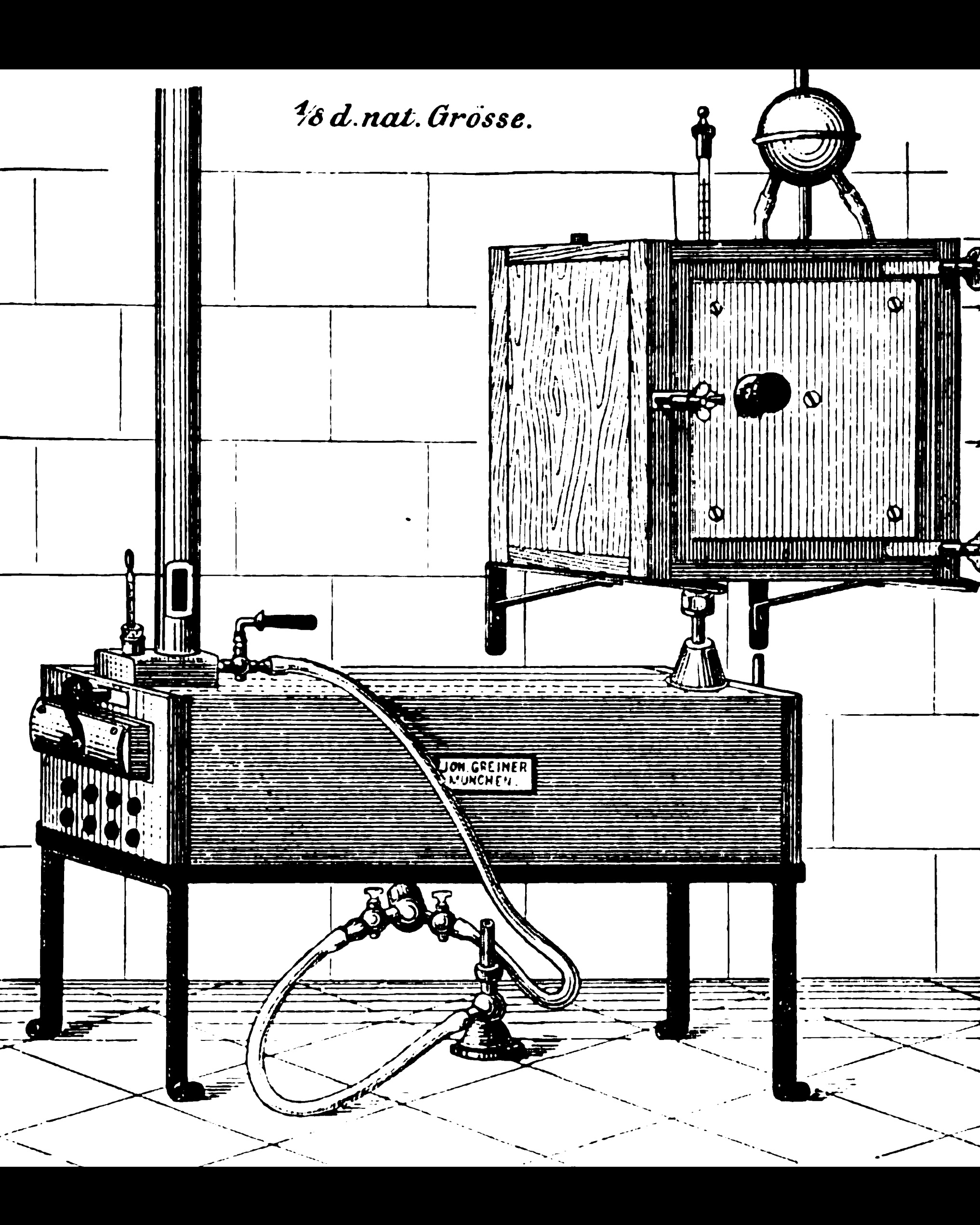


Zeitschrift für analytische Chemie


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

31

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1892.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von **W. Fresenius**, unter Mitwirkung von **W. Schranz.**

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **E. Hintz**, unter Mitwirkung von **H. Weber.**

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von W. Fresenius, unter Mitwirkung von P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Seite

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Seite

IV. Specielle analytische Methoden. Von F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie Agricultur und Pharmacie bezügliche. Von W. Lenz.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von F. Hofmeister.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von W. Lenz.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Ueber gasvolumetrische Alkalimetrie und über die Anwendnung des Ferridcyankaliums in der Gasometrie.

Von

Julius Quincke.

(Mittheilung aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität München.)[1]

In den letzten Jahren haben sich die gasvolumetrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung einzelner Körper in Chemikerkreisen immer mehr Bahn gebrochen, da sie, sowohl was Einfachheit, als auch was Genauigkeit anbetrifft, viele andere Methoden übertreffen.

Unter den in neuerer Zeit angegebenen gasvolumetrischen Methoden sind insbesondere diejenigen von Wichtigkeit, welche sich auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes gründen.

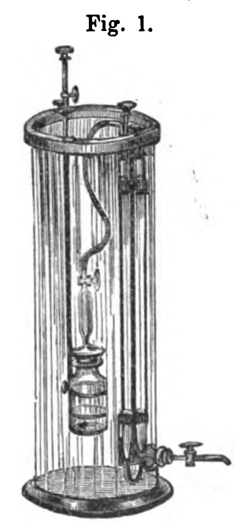
Zu den Substanzen, welche mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff entwickeln, gehört das Ferridcyankalium. Ich versuchte nun im ersten Theile meiner Arbeit die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf eine alkalische Lösung rothen Blutlaugensalzes genauer zu untersuchen, um hierauf eventuell eine gasvolumetrische Bestimmung des Ferridcyankaliums gründen zu können. Nachdem mir dies gelungen, lag es nahe, da die Reaction nach ganz bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen stattfindet, dieselbe zu benutzen, um die Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden, sowie auch Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd zu be-

---

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Privatdocenten Dr. Baumann unternommen und ist auch als Inaugural-Dissertation in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1891 erschienen.

stimmen, und habe ich dies im zweiten und dritten Theile meiner Arbeit versucht. Der vierte Abschnitt handelt von gasvolumetrischen Bestimmungen solcher Körper, die durch Ferridcyankalium oxydirt werden, des Traubenzuckers, der arsenigen Säure und des Antimonoxydes.

Fig. 1.



Ich verwendete zu meinen sämmtlichen Versuchen das von Knop[1]) beschriebene, in Fig. 1 abgebildete Azotometer. An dem von mir benutzten Apparate waren noch einige Verbesserungen nach P. Wagner und F. Soxhlet angebracht. Die Büretten, das Entwickelungsgefäss, sowie der verbindende Kautschukschlauch befinden sich in demselben Kühlwasser und können ganz unter Wasser gesetzt werden, so dass die Temperatur in allen Theilen des Apparates eine gleichmässige sein muss. Die eigentliche Bürette hat nach oben eine Oeffnung, die durch einen Glashahn luftdicht verschlossen werden kann, wodurch das Einstellen des Apparates erleichtert wird (Soxhlet). Um das lästige Füllen der U-förmigen Röhre mit Wasser durch Eingiessen von oben her zu vermeiden, war dieselbe mit einem Glasgefässe in Verbindung gebracht, aus welchem nach Belieben durch Zusammendrücken des Kautschukballes und Oeffnen des Quetschhahnes Wasser in die Büretten getrieben, respective herausgelassen werden kann (P. Wagner). Der ganze Apparat kann oben durch einen Deckel von Metall bedeckt werden, damit das Hineinfallen von Staub möglichst vermieden wird. Um kleine Fehler, welche durch Ungenauigkeit der Bürette entstehen konnten, zu vermeiden, wurde die 100 *cc* fassende Bürette von Cubikcentimeter zu Cubikcentimeter mit destillirtem Wasser von 17 ⁰ C. genau geprüft und hiernach eine Correctionstabelle angefertigt, da bei den käuflichen nicht normalen Büretten Differenzen bis zu 0,5 *cc* vorkommen. Es ist selbstverständlich, dass die Correction auf wirkliche Cubikcentimeter (Wasser von 4 ⁰ C.) berechnet wurde.

Es sei ferner noch bemerkt, dass bei den nachfolgenden Versuchen stets »käufliches« Wasserstoffsuperoxyd angewendet wurde, welches durchschnittlich 2,4 % reines Wasserstoffsuperoxyd enthält.

[1]) Diese Zeitschrift **25**, 301.

Bei allen angewandten Lösungen wurden die Moleculargewichte nach den Atomgewichtsangaben von L. Meyer und K. Seubert berechnet.

I. Gasvolumetrische Bestimmung des Ferridcyankaliums.

Die ersten Mittheilungen von der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Ferrid- und Ferrocyankalium finden wir in Liebig's Annalen von Weltzien[1]) verzeichnet. Er beobachtete, dass das Wassersoffsuperoxyd Ferrocyankalium in saurer Lösung zu Ferridsalz oxydire, dagegen Ferridcyankalium in alkalischer Lösung zu Ferrosalz reducire; auch fand er, dass, während die erste Reaction sehr langsam erfolge, die letztere sehr rasch und energisch unter Sauerstoffentwicklung von statten gehe. Wir finden diese Reaction später in vielen chemischen Lehrbüchern vermerkt, doch fand dieselbe bisher keine praktische Verwendung. Erst in neuerer Zeit wurde das Verhalten des rothen Blutlaugensalzes in Fachblättern wieder näheren Betrachtungen unterzogen und besonders von Kassner[2]) zur praktischen Darstellung von Sauerstoff im Kleinen empfohlen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KHO + H_2O_2 = 2\,K_4FeCy_6 + 2\,H_2O + 2\,O.$$

Lunge[3]) erwähnt in einer Abhandlung über die Verwendung des Nitrometers, dass, ebenso wie der Chlorkalk und Braunstein, sich auch das Ferridcyankalium gasvolumetrisch bestimmen lasse, allein er theilt weder Beleganalysen mit, noch spricht er sich näher über die Genauigkeit des Verfahrens aus. Meine erste Aufgabe musste deshalb sein, zu erkennen, ob diese Reaction immer in derselben gleichmässigen Weise, genau nach der chemischen Gleichung und unabhängig von der Menge des überschüssigen Wasserstoffsuperoxydes und der Kalilauge erfolgt.

Nach der Formel entwickelt ein Molecül Ferridcyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd zwei Atome Sauerstoff, oder 657,724 Gewichtstheile Kaliumeisencyanid entwickeln 31,92 Gewichtstheile Sauerstoff.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. **136**, 166; **138**, 143.

2) Chemiker-Zeitung 1302, 2./10.; 1338, 9./10.; 1407, 23./10.

3) Chem. Industrie 1885, S. 168. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 869.

Nimmt man das Gewicht von 1 *cc* Sauerstoff nach Less[1]) bei 0° und 760 *mm* Druck zu 1,42908 *mg* an, so nehmen 31,92 *mg* Sauerstoff (= 657,724 *mg* Ferridcyankalium) einen Raum ein von 22,336 *cc*. Also 1 *cc* Sauerstoff = 0,029447 *g* Ferridcyankalium.

Zur Anwendung kam käufliches reines, noch mehrmals umkrystallisirtes und bei geringer Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Ferridcyankalium. Ich arbeitete theils mit abgewogenen Mengen, theils der Einfachheit wegen mit einer Lösung, welche so eingerichtet war, dass 1 *cc* derselben gerade 1 *cc* Sauerstoff bei 0° C. und 760 *mm* Druck entwickeln musste, ausserdem noch mit einer doppelt so starken Lösung. Da nach obiger Berechnung 0,029447 *g* rothes Blutlaugensalz 1 *cc* Sauerstoff entwickeln, so musste die erste Lösung im Liter 29,447 *g*, die zweite 58,894 *g* Kaliumeisencyanid enthalten.

Bei den Versuchen gab ich die rothe Blutlaugensalzlösung mit der überschüssigen Kalilauge (etwa 5 *cc*) in den äusseren Theil des Entwicklungsgefässes, in das innere Gläschen 3—5 *cc* käufliches Wasserstoffsuperoxyd. Nach Ausgleich der Temperatur wurde geschüttelt bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war, was, da die Reaction sehr rasch verläuft, kaum eine Minute in Anspruch nimmt. Hinsichtlich der Berechnung der Resultate ist zu bemerken, dass das gefundene Gasvolumen zunächst auf 0° C. und 760 *mm* Barometerstand reducirt wurde, unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes[2]), da das sich entwickelnde Gas ja über Wasser aufgefangen wurde; es wurden hierzu die »Tafeln zur Gasometrie« von A. Baumann, München, 1885 benutzt. Durch Multiplication der reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff mit dem Coëfficienten für Ferridcyankalium erhielt ich dann die angewandte Menge rothes Blutlaugensalz.

Versuch 1. Angewendet 0,5 *g* Ferridcyankalium, Barometerstand auf 0° reducirt 713 *mm*, Temperatur 18° C., entwickeltes Gasvolumen 19,7 *cc*, reducirt 16,97 *cc* = 24,25 *mg* Sauerstoff. Dies entspricht 0,499712 *g* Ferridcyankalium = 99,94 % der angewandten Substanz.

Mithin kommen auf ein Molecül Ferridcyankalium 1,9987 Atome Sauerstoff.

---

[1]) Landolt und Börnstein, phys. chem. Tabellen.

[2]) Tension des Wasserdampfes nach Broch. Trav. et Mem. du Bur. internat. des Poids et Mes. I. A. 33, 1881.

Versuch 2. Angewendet 1,0 *g* Ferridcyankalium, Barometerstand auf 0° reducirt 713 *mm*, Temperatur 18,4° C., entwickeltes Gasvolumen 39,5 *cc*, reducirt 33,93 *cc* = 48,49 *mg* Sauerstoff; dies entspricht 0,99913 *g* $K_6Fe_2Cy_{12}$ = 99,91 % der angewandten Menge.

Auf ein Molecül Ferridcyankalium kommen mithin 1,9981 Atome Sauerstoff.

Versuch 3. Angewendet 2,0 *g* Ferridcyankalium, Barometerstand auf 0° reducirt 713 *mm*, Temperatur 18,4° C., entwickeltes Gasvolumen 78,9 *cc* reducirt 67,79 *cc* = 96,87 *mg* Sauerstoff; dies entspricht 1,9995 *g* $K_6Fe_2Cy_{12}$ = 99,975 % der angewandten Menge.

Auf ein Molecül Ferridcyankalium kommen mithin 1,995 Atome Sauerstoff.

Die weiteren Versuche wurden mit den beiden oben angegebenen Lösungen gemacht.

I. Versuche mit einer Ferridcyankaliumlösung, die 29,447 g im Liter enthält, von der also theoretisch 1 cc genau 1 cc Sauerstoff entwickeln muss.

Versuch No.	Angewandte *cc* der Lösung	Barom.-Stand auf 0° reduc.	Temperatur	Tension	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* O auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Sauerstoff	Entspricht *g* Ferridcyankalium	Angewandte Menge *g* Ferridcyankalium	Differenz *g*	Gefundene % Ferridcyankalium	Auf 657,724 Gew.-Theile Ferridcyankalium kommen *mg* O	Auf 1 Mol. Ferridcyankalium kommen Atome O.
4	5	719	17,2	15	5,7	4,97	7,11	0,14635	0,14723	0,00088	99,60	31,77	1,991
5	10	„	17,6	„	11,5	10,01	14,30	0,2949	0,2945	0,0004	100,13	31,94	2,001
6	20	„	17,8	„	23,0	20,0	28,58	0,5889	0,5889	—	100	31,92	2,0
7	30	„	18.0	„	34,5	29,98	42,84	0,8828	0,8834	0,0006	99,93	31,917	1,9998
8	40	„	18,4	16	46	39,86	55,66	1,17375	1,1778	0,00405	99,66	31,83	1,986
9	50	„	„	„	57,6	49,92	71,335	1,46998	1,4723	0,00242	99,84	31,87	1,997
10	60	„	18,6	„	69,3	60,01	85,73	1,7671	1,7668	0,0003	100,02	31,92	2,0
11	70	„	18,8	„	80,9	70,01	100,04	2,0615	2,0612	0,0003	100,015	31,92	2,0
12	80	713	16	14	92,1	80,02	114,35	2,3565	2,3557	0,0008	100,034	31,94	2,001

II. Versuche mit einer Ferridcyankaliumlösung, die 58,894 g im Liter enthält, von der also theoretisch 1 cc genau 2 cc Sauerstoff entwickeln muss.

Versuch No.	Angewandte *cc* der Lösung	Barom.-Stand auf 0° reduc.	Temperatur ° C.	Tension	Gefundene *cc* Sauerstoff	Diese *cc* auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Sauerstoff	Entspricht *g* Ferridcyankalium	Angewandte Menge *g* Ferridcyankalium	Differenz *g*	Gefundene % Ferridcyankalium	Auf 657,724 Gew.-Theile Ferridcyankalium kommen Gew.-Theile O	Auf 1 Mol. Ferridcyankalium kommen Atome O.
13	5	729	17,4	15	11,3	9,98	14,262	0,2939	0,2945	0,0006	99,8	31,89	1,998
14	5	716	15,2	13	11,4	9,99	14,285	0,29417	0,2945	0,00033	99,9	31,90	1,999
15	10	729	17,4	15	22,7	20,05	28,65	0,5903	0,5889	0,0014	100,23	31,85	1,992
16	10	716	15,2	13	22,8	19,98	28,55	0,58833	0,5889	0,00057	99,9	31,91	1,9994
17	20	729	17,4	15	45,3	40,01	57,17	1,1781	1,1778	0,0003	100,03	31,92	2,0
18	20	716	15,2	13	45,7	40,05	57,23	1,1793	1,1778	0,0015	100,1	31,94	2,001
19	30	729	17,8	15	68,0	59,98	85,71	1,7661	1,7668	0,0007	99,96	31,90	1,999
20	30	716	15,6	13	68,6	60,03	85,77	1,7677	1,7668	0,0009	100,05	31,93	2,0005
21	40	729	17,6	15	90,6	79,96	114,3	2,355	2,3557	0,0007	99,96	31,90	1,999
22	40	716	15,6	13	91,4	79,98	114,36	2,3553	2,3557	0,0004	99,98	31,91	1,9995

Aus den angegebenen Versuchen geht hervor, dass die Reduction des rothen Blutlaugensalzes durch Wasserstoffsuperoxyd, respective die dadurch entstehende Gasentwicklung, immer in derselben gleichmässigen Weise vollständig unabhängig von der überschüssigen Kalilauge und dem Wasserstoffsuperoxyd vor sich geht.

Ein Molecül Ferridcyankalium entwickelte bei diesen Bestimmungen durchschnittlich 2 Atome Sauerstoff, wodurch die Richtigkeit der oben angegebenen Formel bewiesen wird.

Die quantitative Analyse des rothen Blutlaugensalzes auf gasvolumetrische Weise ist nach obigen Versuchen sehr einfach und doch genau; die Methode liefert, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, auch für geringe Mengen Ferridcyankalium noch genaue Resultate.

Zur Ausführung des Verfahrens brauche ich nur in einem gasvolumetrischen Apparate eine bestimmte Menge einer Ferridcyankaliumlösung mit Aetzalkali und Wasserstoffsuperoxyd zu schütteln; durch Multiplication der erhaltenen auf 0° und 760 *mm* Barometerstand redu-

cirten Cubikcentimeter Sauerstoff mit dem Coëfficienten für Ferridcyankalium = 0,029447 erhalte ich die Menge des angewandten rothen Blutlaugensalzes.

II. Gasvolumetrische Alkalimetrie.

Bestimmung der Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden ohne jede Normallösung.

Aus der im vorigen Abschnitt angeführten Formel ersieht man, dass zur Reduction des Ferridcyankaliums eine bestimmte Menge Aetzalkali verbraucht wird; ein Molecül Kaliumeisencyanid gebraucht genau zwei Molecüle Kaliumhydroxyd und stellte sich bei den Versuchen heraus, dass wenn nicht genügende Mengen Aetzalkali vorhanden waren, wie auch schon von Kassner[1]) beobachtet, die Sauerstoff-Entwicklung vollständig aufhört, sobald die vorhandene Menge Aetzalkali verbraucht ist; dieselbe fängt aber nach erneuertem Zusatz von Alkali sofort wieder an. Auf saure oder neutrale Ferridcyankaliumlösung wirkt Wasserstoffsuperoxyd absolut nicht ein. Die Sauerstoff-Entwicklung ist also bei überschüssigem rothem Blutlaugensalz und Wasserstoffsuperoxyd vollständig abhängig von der Menge des vorhandenen Alkalis und hört auf, sobald die Flüssigkeit neutral wird. In Folge dieser Beobachtung muss man dann aus der Menge des entwickelten Sauerstoffs leicht die verbrauchte Menge Aetzalkali berechnen können.

Auf Grund dieses Gedankens stellte ich umfassende Versuche mit verdünnter Natronlauge, Kalilauge, Ammoniaklösung und mit Lösungen von Calcium- und Baryumhydroxyd, sowie von einfach- und doppeltkohlensauren Alkalien an, deren Gehalt vorher genau bestimmt war.

Als Vorbedingung bei diesen Versuchen ist es durchaus nothwendig, dass sowohl Wasserstoffsuperoxyd wie auch das Kaliumeisencyanid im Ueberschuss vorhanden sind, und zwar ist es empfehlenswerth, letzteres in ziemlich concentrirter Lösung anzuwenden, da dann die Reaction sehr rasch und exact von statten geht, während bei sehr verdünnten Lösungen die letzten Spuren Sauerstoff erst nach längerem Schütteln entweichen. Ferner sei vorher bemerkt, dass das Wasserstoffsuperoxyd keine freie Säure enthalten darf, da dann die Versuche ungenau werden müssen; es ist daher anzurathen, das Wasserstoffsuperoxyd vorher einen Tag mit kohlensaurem Kalk oder Baryt zu digeriren.

[1]) Chem. Centralbl. 1889, II., S. 840.

Man versetzt am besten das rothe Blutlaugensalz mit der zu bestimmenden Menge Aetzalkali, während man in das innere Gläschen des Entwicklungsgefässes 2—3 *cc* Wasserstoffsuperoxyd gibt. Nachdem man zur Ausgleichung der Temperatur, was unbedingt nothwendig ist, ungefähr 10 Minuten im Kühlgefäss hat stehen lassen, schüttelt man, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist, und lässt hierauf nochmals, um die Temperatur wieder auf den früheren Stand zurückzubringen, 10 Minuten im Wasser stehen. Man liest nun das gefundene Gasvolumen ab, um es nach den Baumann'schen »Tabellen zur Gasometrie« auf 0° C. und 760 *mm* Barometerstand zu reduciren. Durch Multiplication der reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff mit dem betreffenden Coëfficienten erhält man die Menge des angewandten Alkalis.

a. Versuche zur Bestimmung von Aetzalkalien.

Gibt man zu Ferridcyankalium bei Gegenwart eines Reductionsmittels, wie Traubenzucker, Wasserstoffsuperoxyd etc., Natronlauge, so bildet sich ein Doppelsalz, Ferrocyantrikaliumnatrium [1]), zum Unterschied von Ferrocyandikaliumnatrium und Ferrocyankaliumtrinatrium. Nehme ich als Reductionsmittel Wasserstoffsuperoxyd, so vollzieht sich die Reaction nach folgender Formel:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,NaHO + H_2O_2 = K_6Na_2Fe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + O_2.$$

α. Versuche mit ½-Normal-Natronlauge.

Versuch	Barometer-Stand reducirt *mm*	Temperatur 0 C.	Tension	Angewandte *cc* ½ NaHO	Gefundene *cc* Sauerstoff	auf 0° C. u. 760 *mm* reduc. *cc* Sauerstoff	Entspricht Natriumhydroxyd *mg*	Theoret. Menge Natriumhydroxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % NaHO.
1	715	15,8	13	2	12,8	11,18	39,986	39,955	0,031	100,09
2	„	„	„	2	12,8	11,18	39,986			100,09
3	„	„	„	5	32,05	27,97	100,01	99,95	0,06	100,06
4	„	„	„	5	31,95	27,90	99,81		0,14	99,86
5	„	15,4	„	10	63,9	55,87	199,90	199,75	0,15	100,075
6	„	15,4	„	10	63,8	55,78	199,573		0,177	99,92
7	„	„	„	10	63,9	55,87	199,90		0,15	100,075
8	„	15,6	„	15	76,7	67,02	239,77	239,7	0,07	100,03
9	„	„	„	15	76,7	67,02	239,77			100,03

1) Michaelis, anorg. Chem. IV, S. 685.

β. *Versuche mit* $^1/_{10}$ - *Normal - Natronlauge.*

Versuche	Barometer-Stand auf 0° reducirt	Temperatur 0 C.	Tension	Angewandte cc Natronlauge	Gefundene cc Sauerstoff	cc Sauerstoff auf 0° u. 760 mm reducirt	Entspricht Natriumhydroxyd mg	Theoretische Menge Natriumhydroxyd mg	Differenz mg	Gefundene % Natriumhydroxyd.
1	704	14	12	10	12,9	11,16	39,92		0,03	99,93
2	704	„	„	„	13,0	11,24	40,23	39,95	0,28	100,7
3	718	15	13	„	12,7	11,17	39,97		0,02	100,05
4	718	„	„	„	12,6	11,08	39,67		0,28	99,30
5	„	„	„	15	19,0	16,73	59,86		0,07	99,18
6	„	„	„	„	19.1	16,82	60,03	59,93	0,10	100,16
7	704	14	„	„	19,3	16,70	59,73		0,20	99,77
8	„	„	„	„	19,4	16,78	60,035		0,105	100,17
9	„	„	„	20	25,7	22,23	79,53		0,38	99,53
10	„	„	„	„	25,9	22,4	80.15	79,91	0,24	100,3
11	718	14.8	„	„	25,3	22,31	79,817		0,093	99,984
12	„	„	„	„	25,3	22,31	79,817		0,093	99,984
13	715	15	„	25	31,95	27,98	100,085		0,135	100,13
14	„	„	„	„	31,85	27,89	99,773	99,95	0,177	99,83
15	704	14	„	„	32,4	28,03	100,28		0,33	100,33
16	„	„	„	„	32,3	27,94	99,96		0,01	100,01
17	706	14,2	„	30	38,6	33,51	119,9		0,05	100,04
18	„	„	„	„	38,5	33,42	119,57	119,85	0,28	99,77
19	718	15	„	„	38,0	33,46	119,72		0,13	99.9
20	„	„	„	„	38,1	33,55	120,03		0,18	100,15
21	715	„	„	40	51,05	44,76	160,13		0,31	100,2
22	„	„	„	„	50,95	44,67	159,79	159,82	0,03	99,98
23	706	14,4	„	„	51.5	44,68	159,82		—	100,00
24	„	„	„	„	51,4	44,59	159,65		0,17	99,92
25	„	„	„	50	64,3	55,78	199,6		0,15	99,93
26	„	„	„	„	64,4	55,87	199,87	199,75	0,12	100,06
27	715	15	„	„	63,6	55,68	199,23		0,52	99,74
28	„	„	„	„	63,8	55,87	199,87		0,062	100,06

Es wird hierbei mit einem Molecül Natronlauge ein Atom Sauerstoff entwickelt, oder 39,955 Gewichtstheile Natriumhydroxyd entwickeln 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff.

15,96 *mg* Sauerstoff sind nach der Gleichung:

$$1,42908 : 1000 = 15,96 : x = 11,168 \, cc \; O.$$

Tabelle zur gasvolumetrisch

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Natriu
stande zwischen 700—770 *mm* und bei ei

Werthe

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12
(Zur Reduction der Ba

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17°
700	3,138	3,124	3,109	3,096	3,081	3,067	3,053	3,03
702	3,147	3,133	3,118	3,105	3,090	3,076	3,062	3,04
704	3,156	3,142	3,127	3,114	3,099	3,085	3,071	3,05
706	3,165	3,151	3,136	3,122	3,108	3,094	3,080	3,06
708	3,174	3,160	3,145	3,131	3,117	3,103	3,089	3,07
710	3,183	3,169	3,154	3,140	3,126	3,112	3,097	3,08
712	3,192	3,178	3,164	3,149	3,135	3,121	3,106	3,09
714	3,201	3,187	3,173	3,158	3,144	3,130	3,115	3,10
716	3,210	3,196	3,182	3,167	3,153	3,139	3,124	3,10
718	3,219	3,205	3,191	3,176	3,162	3,148	3,133	3,11
720	3,228	3,214	3,200	3,185	3,171	3,157	3,142	3,12
722	3,237	3,223	3,209	3,194	3,180	3,165	3,151	3,13
724	3,246	3,232	3,218	3,203	3,189	3,174	3,160	3,14
726	3,255	3,241	3,227	3,212	3,198	3,183	3,169	3,15
728	3,264	3,250	3,236	3,221	3,207	3,192	3,177	3,16
730	3,273	3,259	3,245	3,230	3,216	3,201	-3,186	3,17
732	3,283	3,268	3,254	3,239	3,225	3,210	3,195	3,18
734	3,292	3,277	3,263	3,248	3,234	3,219	3,204	3,18
736	3,301	3,286	3,272	3,257	3,242	3,228	3,213	3,19
738	3,310	3,295	3,281	2,266	3,251	3,237	3,222	3,207
740	3,319	3,305	3,290	3,275	3,260	3,246	3,231	3,216
742	3,328	3,314	3,299	3,284	3,269	3,255	3,239	3,225
744	3,337	3,323	3,308	3,293	3,278	3,264	3,248	3,233
746	3,346	3,332	3,317	3,302	3,287	3,273	3,257	3,242
748	3,355	3,341	3,326	3,311	3,296	3,281	3,266	3,251
750	3,364	3,350	3,335	3,320	3,305	3,290	3,275	3,260
752	3,373	3,359	3,344	3,329	3,314	3,299	3,284	3,269
754	3,383	3,368	3,353	3,338	3,323	3,308	3,293	3,278
756	3,392	3,377	3,362	3,347	3,332	3,317	3,302	3,287
758	3,401	3,386	3,371	3,356	3,341	3,326	3,311	3,296
760	3,410	3,395	3,380	3,365	3,350	3,335	3,320	3,305
762	3,419	3,404	3,389	3,374	3,358	3,344	3,329	3,313
764	3,428	3,413	3,398	3,383	3,367	3,353	3,338	3,322
766	3,437	3,422	3,407	3,392	3,376	3,362	3,347	3,331
768	3,446	3,431	3,416	3,401	3,385	3,371	3,355	3,340
770	3,455	4,440	3,425	3,410	3,394	3,380	3,364	3,359

Bestimmung von Natriumhydroxyd.

hydroxyds in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 3{,}57763}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\, t)}.$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
meterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
3,024	3,009	2,994	2,979	2,964	2,949	2,933	2,917	700
3,033	3,018	3,003	2,988	2,973	2,958	2,942	2,926	702
3,041	3,027	3,012	2,997	2,982	2,966	2,951	2,935	704
3,050	3,035	3,021	3,006	2,990	2,975	2,959	2,944	706
3,059	3,044	3,030	3,014	2,999	2,984	2,968	2,952	708
3,068	3,053	3,038	3,023	3,008	2,992	2,977	2,961	710
3,077	3,062	3,047	3,032	3,016	3,001	2,985	2,969	712
3,086	3,071	3,056	3,041	3,025	3,009	2,994	2,978	714
3,095	3,079	3,065	3,049	3,034	3,018	3,003	2,987	716
3,103	3,088	3,073	3,058	3,043	3,027	3,011	2,995	718
3,112	3,097	3,082	3,067	3,051	3,036	3,020	3,004	720
3,121	3,106	3,091	3,076	3,060	3,045	3,029	3,013	722
3,130	3,115	3,100	3,084	3,069	3,053	3,037	3,022	724
3,139	3,123	3,108	3,093	3,077	3,062	3,046	3,031	726
3,148	3,132	3,117	3,102	3,086	3,070	3,055	3,038	728
3,156	3,141	3,126	3,111	3,095	3,079	3,063	3,047	730
3,165	3,150	3,135	3,120	3,104	3,088	3,072	3,056	732
3,174	3,159	3,143	3,128	3,112	3,096	3,080	3,064	734
3,183	3,167	3,152	3,137	3,121	3,105	3,089	3,073	736
3,192	3,176	3,161	3,145	3,130	3,114	3,098	3,081	738
3,201	3,185	3,170	3,154	3,139	3,123	3,107	3,090	740
3,209	3,194	3,179	3,163	3,147	3,131	3,115	3,099	742
3,218	3,203	3,187	3,172	3,156	3,140	3,124	3,107	744
3,227	3,211	3,196	3,180	3,165	3,149	3,132	3,116	746
3,236	3,220	3,205	3,189	3,173	3,157	3,141	3,125	748
3,245	3,229	3,214	3,198	3,182	3,166	3,150	3,133	750
3,254	3,238	3,222	3,207	3,191	3,175	3,158	3,142	752
3,262	3,247	3,231	3,215	3,199	3,183	3,167	3,150	754
3,271	3,255	3,240	3,224	3,208	3,192	3,176	3,159	756
3,280	3,264	3,249	3,233	3,217	3,201	3,184	3,168	758
3,289	3,273	3,258	3,242	3,226	3,209	3,193	3,177	760
3,297	3,282	3,266	3,251	3,234	3,218	3,202	3,185	762
3,306	3,291	3,275	3,259	3,243	3,227	3,210	3,194	764
3,315	3,299	3,284	3,268	3,252	3,236	3,219	3,202	766
3,324	3,308	3,293	3,277	3,260	3,244	3,228	3,211	768
3,333	3,317	3,302	3,286	3,269	3,253	3,237	3,220	770

Es entsprechen also 11,168 *cc* Sauerstoff 39,955 *mg* Natronhydrat oder 1 *cc* = 3,57763 *mg* NaHO.

Der Coëfficient für Natriumhydroxyd ist also 3,57763 *mg*.

Die in den Tabellen auf S. 8 u. 9 mitgetheilten Versuche wurden nach obigem Verfahren mit $^1/_2$- und $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge ausgeführt.

Die vorstehenden Zahlen beweisen die grosse Genauigkeit dieser Natriumhydroxydbestimmung und stimmen die Resultate mit den theoretischen Mengen fast vollständig überein. Zum bequemeren Gebrauch dieser gasvolumetrischen Methode wurde von mir eine Tabelle (S. 10 u. 11) ausgerechnet; dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Aetznatron 1 *cc* des entwickelten Sauerstoffs bei den gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnissen, 10—25° C. und 700—770 *mm* Barometerstand, entspricht. Es wird vor allen Dingen durch dieselbe die lästige Reduction des gefundenen Gasvolumens auf 0° und 760 *mm* Druck vermieden, und erhält man bei ihrer Benutzung durch einfache Multiplication der gefundenen (nicht reducirten) Cubikcentimeter Sauerstoff mit der betreffenden Zahl in der Tabelle die Menge des angewandten Natriumhydroxydes in Milligrammen.

Ebenso wie beim Natriumhydroxyd wird mit 1 Molecül Kaliumhydroxyd aus Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd 1 Atom Sauerstoff entwickelt. Ich brauche also für das Moleculargewicht des Aetznatrons nur das des Aetzkalis zu setzen, und entsprechen dann 15,96 *mg* = 11,168 *cc* Sauerstoff 55,99 *mg* Kaliumhydroxyd oder 1 *cc* O bei 0° C. und 760 *mm* Barometerstand 5,01343 *mg* Kaliumhydroxyd.

Der Coëfficient für Kaliumhydroxyd ist also 5,01343 *mg*.

Zur Bestimmung des Kaliumhydroxyds benutzte ich theils $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, theils eine verdünnte Lösung von Aetzkali, die ich mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure titrirte.

30 *cc* derselben erforderten 38,7 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure, 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure = 5,599 *mg* Aetzkali, 38,7 *cc* demnach = 216,6813 *mg* Kaliumhydroxyd; 1 *cc* der Lösung enthielt demnach 7,22271 Kaliumhydroxyd.

γ. *Versuche mit verdünnter Kalilauge.*

1 *cc* = 7,22271 *mg* KHO.

Versuche	Barometer-Stand auf 0° reducirt	Temperatur 0° C.	Tension	Angewandte *cc* 1/10 Kalilauge	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht Kaliumhydroxyd *mg*	Theoretische Menge Kaliumhydroxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Kaliumhydroxyd.
1	710	14,8	12	1	1,65	1,44	7,219	7,2227	0,0037	99,95
2	„	„	„	„	1,6	1,40	7,02		0,207	97,1
3	„	„	„	2,5	4,2	3,66	18,345	18,057	0,288	101,6
4	„	„	„	„	4,1	3,572	17,91		0,147	99,2
5	„	„	„	5	8,2	7,14	35,85	36,114	0,264	99,3
6	„	„	„	„	8,3	7,23	36,247		0,133	100,37
7	„	„	„	10	16,5	14,40	72,194	72,227	0,033	99,95
8	„	„	„	„	16,5	14,40	72,194		0,033	99,95
9	„	„	„	15	24,8	21,61	108,34	108,34	—	100,00
10	„	„	„	„	24,7	21,52	107,9		0,44	99,6
11	„	„	„	20	33,1	28,82	144,487	144,454	0,033	100,023
12	„	„	„	„	33,1	28,82	144,487		0,033	100,023
13	„	„	„	25	41,3	35,96	180,26	180,567	0,307	99,83
14	„	„	„	„	41,4	36,04	180,70		0,133	100,08
15	„	„	„	30	49,7	43,30	217,07	216,68	0,39	100,18
16	„	„	„	„	49,6	43,21	216,64		0,04	99,98
17	„	„	„	40	66,1	57,59	288,7	288,908	0,208	99,93
18	„	„	„	„	66,1	57,59	288,7			99,93
19	„	„	„	50	82,5	71,874	360,335	361,135	0,8	99,78
20	„	„	„	„	82,7	72,05	361,21		0,075	100,02

Versuche mit 1/10-*Normal-Kalilauge.*

Versuche	Barometer-Stand auf 0° reducirt	Temperatur 0° C.	Tension	Angewandte *cc* 1/10 Kalilauge	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht Kaliumhydroxyd *mg*	Theoretische Menge Kaliumhydroxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Kaliumhydroxyd.
21	714	15,4	13	10	12,8	11,177	56,025	55,99	0,035	100,06
22	„	„	„	„	12,8	11,177	56,025		0,035	100,06
23	„	15,8	„	15	19,2	16,743	83,936	83,985	0,049	99,944
24	„	„	„	„	19,25	16,79	84,155		0,17	100,2
25	„	16,8	14	20	25,8	22,39	112,33	111,98	0,35	100,29
26	„	„	„	„	25,7	22,30	111,80		0,18	99,85
27	„	„	„	25	32,2	27,94	140,075	139,975	0,1	100,07
28	„	„	„	„	32,2	27,94	140,075		0,1	100,07
29	„	„	„	30	38,6	33,49	167,92	167,97	0,05	99,97
30	„	„	„	„	38,7	33,58	168,35		0,38	100,22
31	„	„	„	50	64,3	55,79	279,72	279,95	0,23	99,92
32	„	„	„	„	64,4	55,88	280,15		0,2	100,07

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Kalium-
stande zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12° C.
(Zur Reduction der Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	4,397	4.377	4,357	4,338	4,318	4,298	4,278	4,258
702	4,409	4,390	4,370	4,351	4,331	4,311	4,291	4,270
704	4,422	4,402	4,383	4,363	4,343	4,323	4,303	4,283
706	4,435	4,415	4,395	4,376	4,356	4,336	4,316	4,295
703	4,447	4,428	4,408	4,388	4,368	4,348	4,328	4.307
710	4,460	4,440	4,420	4,401	4,381	4,361	4,340	4,320
712	4,473	4,453	4,433	4.413	4,393	4,373	4,353	4,332
714	4,486	4,466	4,446	4,425	4,406	4,386	4,365	4,345
716	4,499	4,478	4,458	4,438	4,418	4,398	4,378	4,357
718	4,511	4,491	4,471	4,451	4,431	4.411	4,390	4,369
720	4,524	4,504	4,484	4,464	4,444	4,423	4.403	4,382
722	4,537	4,517	4.496	4,476	4,456	4,436	4,415	4,394
724	4,549	4,529	4,509	4,489	4,468	4,448	4,428	4,407
726	4,562	4,542	4,522	4,501	4,481	4,460	4,440	4,419
728	4,574	4,555	4,534	4,514	4,493	4,473	4,452	4,431
730	4,587	4,567	4,547	4,526	4,506	4,486	4,465	4,444
732	4,600	4,580	4,560	4,539	4,519	4,498	4,478	4,457
734	4,613	4,593	4,572	4,552	4,531	4,511	4,490	4,469
736	4,625	4,605	4,585	4,565	4,544	4,523	4,503	4,481
738	4,638	4,618	4,598	4,577	4,556	4,536	4,515	4,494
740	4,651	4,631	4,610	4,590	4,569	4,548	4,527	4,506
742	4,664	4,643	4,623	4,602	4,581	4,561	4,539	4,519
744	4,676	4,656	4.635	4,615	4,594	4,573	4,552	4,531
746	4,689	4,669	4,648	4,627	4,607	4,586	4.565	4,543
748	4,702	4,681	4,660	4,640	4,619	4,598	4,577	4,556
750	4,715	4,694	4,673	4,653	4,631	4,611	4,589	4,569
752	4,727	4,707	4,686	4,665	4,644	4,623	4,602	4,581
754	4,740	4,719	4,699	4,678	4,657	4,636	4,614	4,593
756	4,753	4,732	4,711	4,691	4,669	4,648	4,627	4,606
758	4,766	4,745	4,724	4,703	4,682	4,661	4,640	4,618
760	4,778	4,758	4,737	4,715	4,694	4,673	4,652	4,631
762	4,791	4,770	4,749	4,728	4,707	4,686	4,664	4,643
764	4,804	4,783	4,761	4,740	4,720	4,698	4,677	4,655
766	4,816	4,795	4,774	4,753	4,732	4,711	4,690	4,668
768	4,829	4,808	4,787	4,766	4,745	4,723	4,702	4,680
770	4.842	4,821	4,800	4,779	4,758	4,736	4,714	4,693

estimmung von Kaliumhydroxyd.

ydroxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
'emperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 5{,}01343}{60 \cdot (1 + 0{,}00366\, t)} \cdot$$

bgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
eterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
4,238	4,216	4,196	4,175	4,154	4,132	4,111	4,088	700
4.250	4,229	4,208	4,187	4,166	4,145	4,123	4,100	702
4,262	4,241	4,221	4,200	4,178	4,157	4,135	4,113	704
4.275	4,253	4,233	4,212	4,191	4,169	4,147	4,125	706
4,287	4,266	4,245	4,224	4,203	4,181	4,159	4,137	708
4,299	4,278	4,257	4,236	4,215	4,193	4,171	4,149	710
4,312	4,291	4,270	4,249	4,227	4,206	4,183	4,161	712
4,324	4.304	4,282	4,261	4,239	4,218	4,195	4.173	714
4.336	4,315	4,295	4,274	4,252	4,230	4,207	4,185	716
4.349	4,328	4,307	4,285	4,264	4,242	4,220	4,197	718
4,361	4,340	4,319	4.298	4,276	4,254	4,232	4,209	720
4.373	4,352	4,331	4,310	4,288	4,266	4,244	4,222	722
4.386	4,365	4,344	4,322	4,300	4,278	4,256	4,235	724
4,398	4,377	4,356	4,335	4,312	4,290	4,268	4,247	726
4.411	4,389	4,368	4,347	4,325	4,302	4,280	4,259	728
4,423	4,401	4,381	4,359	4,337	4,315	4,293	4,270	730
4,436	4,414	4,393	4,371	4,349	4,327	4,305	4,282	732
4,448	4,426	4,405	4,383	4,361	4,339	4,317	4,294	734
4,460	4,438	4,417	4,396	4,373	3,351	4,329	4,306	736
4,473	4,451	4,430	4,408	4,386	4,364	4,341	4,318	738
4,485	4,463	4,442	4,420	4,398	4,376	4,353	4,330	740
4,497	4,476	4,454	4,432	4,410	4,388	4,365	4,343	742
4,510	4,488	4,466	4,445	4,423	4,400	4,377	4,355	744
4,522	4,500	4,479	4,457	4,435	4,412	4,389	4,367	746
4,534	4,513	4,481	4,469	4,447	4,424	4,401	4,379	748
4,547	4,525	4,503	4,481	4,459	4,436	4,414	4,391	750
4,559	4,537	4,515	4,493	4,471	4,449	4,426	4,403	752
4,571	4,550	4,528	4,506	4,483	4,461	4,438	4,415	754
4,584	4.562	4,540	4,518	4,496	4,473	4,450	4,427	756
4,596	4,574	4,552	4,530	4,508	4,485	4,462	4,439	758
4,608	4,586	4,565	4,542	4,520	4,497	4,475	4,451	760
4.621	4,599	4,577	4,555	4,532	4,509	4,487	4,463	762
4,633	4,611	4,589	4,567	4,544	4,522	4,499	4,475	764
4,646	4,624	4,602	4,579	4,556	4,534	4,511	4,487	766
4,658	4,636	4,614	4,591	4,569	4,546	4,523	4,499	768
4.670	4,649	4,626	4,603	4,581	4,558	4,535	4,511	770

Aus diesen Versuchen (Tabelle auf S. 13) geht hervor, dass die gasvolumetrische Bestimmung des Kaliumhydroxyds sich durch eben so grosse Genauigkeit auszeichnet, wie die des Natriumhydroxyds. Auch hier habe ich eine Tabelle zur einfachen Berechnung des Kaliumhydroxyds ausgerechnet (S. 14 u. 15), und dürfte dieselbe zur Titerstellung von Normallaugen bedeutende Erleichterungen gewähren.

Vergleiche ich nun die absolute Genauigkeit der gasometrischen Alkalimetrie mit der maassanalytischen, so hat man bei der Maassanalyse allerdings den Vorzug, die verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung genauer ablesen zu können; d. h. bei ziemlich engen Büretten und unter Anwendung eines Schwimmers ist man im Stande, bei sehr sorgfältiger Arbeit immerhin eine Genauigkeit von $\pm$ 0,02 *cc* zu erreichen, während man die entwickelten Cubikcentimeter Sauerstoff kaum genauer wie 0,05 *cc* ablesen kann. Diese beiden Werthe sind beim Vergleich der Methoden gegenseitig in Betracht zu ziehen. 1 *cc* Normalsäure ist = 39,96 *mg* Natriumhydroxyd, 0,02 *cc* demnach = 0,7992 *mg*. 1 *cc* Sauerstoff ist = 3,57763 *mg*, 0,05 *cc* also = 0,17888 *mg* Natriumhydroxyd.

Die gasvolumetrische Bestimmung würde daher die mit Normalsäure ausgeführte maassanalytische bedeutend, ungefähr vierfach, an Genauigkeit übertreffen. Anders verhält es sich mit $^1/_{10}$ Normal-Lösung; hier ist 0,02 *cc* derselben = 0,07992 *mg* Aetznatron, während 0,05 *cc* Sauerstoff, wie oben bemerkt, 0,17888 *mg* Natriumhydroxyd entspricht; mit $^1/_{10}$ Normal-Säure würde also die maassanalytische Methode gut doppelt so genau sein. Nehmen wir nun das Mittel, $^1/_5$ Normal-Säure, so entsprechen hier 0,02 *cc* derselben 0,1598 *mg* Natriumhydroxyd, diese Zahl kommt der für 0,05 *cc* Sauerstoff = 1,7888 *mg* ziemlich nahe; es entspricht also, da sich Kaliumhydroxyd und die Hydrate der alkalischen Erden analog verhalten, die Genauigkeit der gasvolumetrischen Alkalimetrie ungefähr der mit $^1/_5$ Normal-Säure ausgeführten Maassanalyse. Erwägt man aber, dass auch titrimetrisch in der Regel nur mit der Genauigkeit von $\pm$ 0,05 *cc* gearbeitet wird, so ergibt sich, dass die gasvolumetrische Bestimmung der Aetzalkalien ungefähr der mit $^1/_{10}$ Normal-Säure ausgeführten Maassanalyse gleich zu stellen ist.

b. Versuche zur Bestimmung der Hydrate der alkalischen Erden.

Die Hydroxyde der alkalischen Erden verhalten sich dem Ferridcyankalium gegenüber bei Gegenwart eines Reductionsmittels ähnlich wie die Aetzalkalien. Es werden hier ebenfalls Doppelsalze gebildet. Gebe ich

zu rothem Blutlaugensalz Barytwasser und Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich ein Doppelsalz von Kaliumbaryumeisencyanür, welches sich in kleinen gelben Krystallen ausscheidet.

$$K_6Fe_2Cy_{12} + Ba(HO)_2 + H_2O_2 = K_6BaFe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + O_2.$$

Um zwei Atome Sauerstoffgas zu entwickeln, gebrauche ich hiernach 1 Molecül Baryumhydroxyd, oder 170,78 Barythydrat entwickeln 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff. 1 *cc* Sauerstoff entspricht hiernach 7,6459 Barythydrat.

Der Coëfficient für Baryumhydroxyd ist also = 7,6459 *mg*.

Zu den Versuchen mit Baryumhydroxyd benutzte ich zwei Lösungen, welche ungefähr $^1/_4$-normal waren. Zur Gehaltsbestimmung titrirte ich dieselben mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und gebrauchten 15 *cc* von der einen Lösung 35,75 *cc* der Säure zur Neutralisation. 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure = 8,539 Barythydrat, 35,75 *cc* = 305,6962 *mg*. 1 *cc* der ersten Barythydratlösung enthielt demnach 20,3797 *mg* Baryumhydroxyd.

Von der zweiten Lösung gebrauchten 20 *cc* 47,4 $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation, was einem Gehalt von 404,7486 *mg* und für einen Cubikcentimeter der Lösung 20,2374 *mg* Baryumhydroxyd entspricht. Mit diesen Lösungen erhielt ich folgende Resultate:

a. Versuche mit Baryumhydroxyd-Lösung.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur 0° C.	Tension	Angewandte *cc* Barytwasser	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Barythydrat	Angewandte Menge Barythydrat *mg*	Differenz in *mg*	Gefundene % Barythydrat
				1 *cc* der Lösung enthält 20,3797 Barythydrat:						
1	710	14,4	12	2,5	7,6	6,63	50,7	50,95	0,25	99,50
2	„	„	„	„	7,65	6,67	50,996		0,046	100,09
3	„	„	„	5,0	15,3	13,35	102,2	101,9	0,3	100,3
4	„	„	„	„	15,25	13,31	101,8		0,1	99,9
5	„	„	„	10,0	30,5	26,61	203,46	203,8	0,32	99,84
6	„	„	„	„	30,6	26,7	204,4		0,6	100,3
7	„	„	„	15,0	45,8	39,96	305,53	305,7	0,17	99,945
8	„	„	„	„	45,8	39,96	305,53		0,17	99,945
9	„	„	„	20,0	61,1	53,31	407,61	407,6	0,01	100,002
10	„	„	„	„	61,1	53,31	407,61		0,01	100,002
11	„	„	„	25,0	76,3	66,57	508,994	509,5	0,5	99,9
12	„	„	„	„	76,4	66,66	509,67		0,17	100,03
13	„	„	„	30,0	91,6	79,92	611,09	611,39	0,2	99,97
14	„	„	„	„	91,7	80,01	611,73		0,34	100,05

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur 0° C.	Tension	Angewandte *cc* Barytwasser	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Barythydrat	Angewandte Menge Barythydrat *mg*	Differenz in *mg*	Gefundene % Barythydrat
1 *cc* der Lösung enthält 20,2374 Baryumhydroxyd:										
15	715	16	14	2,5	7,6	6,62	50,635	50,59	0,045	100,08
16	„	„	„	„	7,6	6,62	50,635		0,045	100,08
17	„	„	„	5,0	15,15	13,19	100,937	101,187	0,25	99,75
18	„	„	„	„	15,2	13,24	101,27		0,087	100,08
19	„	„	„	10,0	30,35	26,45	202,21	202,374	0,164	99,92
20	„	„	„	„	30,30	26,40	201,88		0,49	99,75
21	714	16,2	„	15,0	45,67	39,71	303,61	303,561	0,049	100,016
22	„	„	„	„	45,57	39,62	302,95		0,611	99,8
23	„	„	„	20,0	60,9	52,95	404,864	404,748	0,116	100,03
24	„	„	„	„	60,8	52,87	404,2		0,548	99,87
25	„	„	„	20,0	60,9	52,95	404,864	404,748	0,116	100,03
26	„	„	„	25,0	76,0	66,08	505,244	505,935	0,691	99,87
27	„	„	„	„	76,1	66,17	505,925		0,01	99,998
28	„	„	„	30,0	91,2	79,30	606,29		0,832	99,87
29	„	„	„	„	91,3	79,39	606,96	607,122	0,162	99,97
30	„	„	„	„	91,4	79,48	607,68		0,588	100,09

Calciumhydroxyd wirkt der mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten rothen Blutlaugensalzlösung gegenüber analog dem Baryumhydroxyd, es bildet sich hier das Doppelsalz Kaliumcalciumeisencyanür,

$$K_6Fe_2Cy_{12} + Ca(HO)_2 + H_2O_2 = K_6CaFe_2Cy_{12} + 2H_2O + \mathbf{2\,O},$$

welches sich von dem Kaliumbaryumeisencyanür besonders durch die leichtere Löslichkeit unterscheidet.

2 Atome Sauerstoff entsprechen hier ebenfalls einem Molecül Calciumhydroxyd, oder 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff = 73,82 *mg* Kalkhydrat. 1 *cc* Sauerstoff entspricht demnach 3,30497 *mg* Aetzkalk.

Der Coëfficient für Calciumhydroxyd ist also 3,30497 *mg*.

Zu den Bestimmungen des Calciumhydroxydes benutzte ich ebenfalls zwei verschieden starke Lösungen, welche ich durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bestimmte. Um 20 *cc* von der ersten Lösung zu neutralisiren, waren 12,1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure nothwendig.

1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure = 3,691 *mg* Kalkhydrat, 12,1 *cc* = 44,6611 *mg*. In einem Cubikcentimeter dieser Calciumhydroxydlösung waren demnach 2,23305 *mg* Kalkhydrat enthalten.

Zu 50 *cc* der zweiten Aetzkalk-Lösung wurden 23,6 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation gebraucht. Dieselbe enthielt also in 50 *cc* 23,6 × 3,691 = 81,1076 *mg* und demnach in 1 *cc* 1,74215 *mg* Calciumhydroxyd.

Mit diesen beiden Lösungen wurden folgende Versuche angestellt:

β. Versuche mit Calciumhydroxyd-Lösung.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte *cc* Kalkwasser	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht *mg* Calciumhydroxyd	Angewandte Menge Calciumhydroxyd *mg*	Differenz in *mg*	Gefundene % Calciumhydroxyd
				1 *cc* der Lösung enthält 2,23305 Calciumhydroxyd.						
1	710	14	12	5,0	3,85	3,353	10,081	11,16	0,079	99,3
2	„	„	„	„	3,9	3,398	11,23		0,07	100,63
3	„	„	„	10,0	7,7	6,73	22,24	22,33	0,09	99,60
4	708	14,4	„	„	7,7	6,7	22,15		0,18	99,18
5	„	„	„	20,0	15,5	13,49	44,59	44,66	0,07	99,85
6	„	„	„	„	15,4	13,40	44,29		0,37	99,18
7	„	„	„	25,0	19,4	16,88	55,78	55,825	0,045	99,92
8	„	„	„	„	19,4	16,88	55,78		0,045	99,92
9	„	„	„	30,0	23,1	20,1	66,43	66,99	0,56	99,16
10	„	„	„	„	23,3	20,27	66,995		0,005	100,008
11	„	„	„	50,0	38,6	33,58	110,98	111,65	0,67	99,41
12	„	„	„	„	38,7	33,67	111,275		0,375	99,67
				1 *cc* der Lösung enthält 1,74215 Calciumhydroxyd.						
13	718	14	12	5,0	2,95	2,61	8,614	8,710	0,096	98,9
14	„	„	„	„	3,0	2,65	8,760		0,05	100.43
15	712	„	„	10,0	6,0	5,26	17,376	17,421	0,045	99,74
16	„	„	„	„	6,0	5,26	17,376		0,045	99,74
17	„	„	„	15,0	9,0	7,89	26,06	26,13	0,07	99,75
18	„	„	„	„	9,05	7,93	26,207		0,077	100,3
19	„	13	11	20,0	11,9	10,48	34,63	34,843	0,21	99,4
20	„	„	„	„	11,95	10,52	34.776		0,067	99,81
21	718	14	12	25,0	14,9	13,17	43,50	43,55	0,05	99,89
22	„	„	„	„	14,8	13,08	43,22		0,33	99,23
23	712	„	„	30,0	17,9	15,68	51,84	52,26	0,42	99,2
24	„	„	„	„	18,0	15,77	52,119		0,141	99,72
25	718	„	„	50,0	29,7	26,25	86,724		0,383	99,56
26	„	„	„	„	29,6	26,16	86,44	87,107	0,667	99,24
27	„	„	„	„	29,8	26,34	87,01		0 097	99,9

Tabelle zur gasvolumetrischen

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Calcium-
stande zwischen 700—770 *mm* und bei einer

Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12° C.
(Zur Reduction des Baro-

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	2,898	2,885	2,872	2,860	2,847	2,833	2,820	2,807
702	2,907	2,894	2,881	2,868	2,855	2,842	2,828	2,815
704	2,915	2,902	2,889	2,876	2,863	2,850	2,837	2,823
706	2,924	2,911	2,897	2,884	2,871	2,858	2,845	2,832
708	2,932	2,919	2,906	2,893	2,880	2,866	2,853	2,839
710	2,940	2,927	2,914	2,901	2,888	2,875	2,861	2,848
712	2,949	2,936	2,923	2,909	2,896	2,883	2,869	2,856
714	2,957	2,944	2,931	2,917	2,904	2,891	2,878	2,864
716	2,965	2,952	2,939	2,925	2,913	2,899	2,886	2,873
718	2,974	2,961	2,947	2,934	2,920	2,908	2,894	2,881
720	2,982	2,969	2,956	2,943	2,929	2,916	2,902	2,889
722	2,991	2,977	2,964	2,951	2,937	2,924	2,911	2,897
724	2,999	2,986	2,972	2,959	2,946	2,932	2,919	2,905
726	3,007	2,994	2,981	2,967	2,954	2,940	2,927	2,913
728	3,016	3,002	2,989	2,976	2,962	2,949	2,935	2,921
730	3,024	3,011	2,998	2,984	2,970	2,957	2,943	2,930
732	3,033	3,019	3,006	2,993	2,979	2,965	2,952	2,938
734	3,041	3,028	3,014	3,001	2,987	2,973	2,960	2,946
736	3,049	3,036	3,022	3,009	2,995	2,982	2,968	2,954
738	3,058	3,044	3,031	3,017	3,004	2,990	2,977	2,962
740	3,066	3,053	3,039	3,025	3,012	2,998	2,985	2,971
742	3,074	3,061	3,047	3,034	3,020	3,007	2,993	2,979
744	3,083	3,069	3,056	3,042	3,028	3,015	3,001	2,987
746	3,091	3,078	3,064	3,050	3,037	3,023	3,009	2,995
748	3,100	3,086	3,072	3,059	3,045	3,031	3,017	3,003
750	3,108	3,094	3,081	3,067	3,053	3,040	3,025	3,012
752	3,116	3,103	3,089	3,076	3,061	3,048	3,034	3,020
754	3,125	3,111	3,097	3,084	3,070	3,056	3,042	3,028
756	3,133	3,119	3,106	3,092	3,078	3,064	3,050	3,036
758	3,142	3,128	3,114	3,100	3,086	3,073	3,058	3,044
760	3,150	3,137	3,123	3,109	3,095	3,081	3,067	3,053
762	3,158	3,145	3,131	3,117	3,103	3,089	3,075	3,061
764	3,167	3,158	3,139	3,125	3,111	3,097	3,083	3,069
766	3,175	3,161	3,147	3,133	3,120	3,105	3,091	3,077
768	3,184	3,170	3,156	3,142	3,128	3,114	3,099	3,085
770	3,192	3,178	3,164	3,150	3,136	3,122	3,108	3,094

Bestimmung von Calciumhydroxyd.

hydroxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 3{,}30497}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\,t)}.$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
meterstandes auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
2,793	2,780	2,766	2,752	2,738	2,724	2,710	2,695	700
2,801	2,788	2,774	2,760	2,746	2,732	2,718	2,703	702
2,810	2,796	2,782	2,768	2,754	2,740	2,726	2,711	704
2,818	2,804	2,790	2,776	2,762	2,748	2,734	2,719	706
2,826	2,812	2,799	2,785	2,770	2,756	2,742	2,727	708
2,834	2,820	2,807	2,793	2,778	2,764	2,750	2,735	710
2,842	2,829	2,815	2,801	2,786	2,772	2,758	2,743	712
2,851	2,837	2,823	2,809	2,794	2,780	2,766	2,751	714
2,859	2,845	2,831	2,817	2,803	2,788	2,774	2,759	716
2,867	2,853	2,839	2,825	2,810	2,796	2,782	2,767	718
2,875	2,861	2,847	2,833	2,819	2,804	2,790	2,775	720
2,883	2,869	2,855	2,841	2,827	2,812	2,798	2,783	722
2,891	2,877	2,863	2,849	2,835	2,820	2,806	2,791	724
2,899	2,885	2,871	2,857	2,843	2,828	2,814	2,799	726
2,908	2,894	2,880	2,866	2,851	2,836	2,822	2,807	728
2,916	2,902	2,888	2,874	2,859	2,845	2,830	2,815	730
2,924	2,910	2,896	2,882	2,867	2,853	2,838	2,823	732
2,932	2,918	2,904	2,890	2,875	2,861	2,846	2,831	734
2,940	2,926	2,912	2,898	2,883	2,869	2,854	2,839	736
2,948	2,934	2,920	2,906	2,891	2,877	2,862	2,847	738
2,956	2,942	2,928	2,914	2,899	2,885	2,870	2,855	740
2,964	2,951	2,936	2,922	2,907	2,893	2,878	2,863	742
2,973	2,959	2,944	2,930	2,915	2,901	2,886	2,871	744
2,981	2,967	2,953	2,938	2,923	2,909	2,894	2,879	746
2,989	2,975	2,961	2,946	2,931	2,917	2,902	2,886	748
2,997	2,983	2,969	2,954	2,940	2,925	2,910	2,894	750
3,005	2,991	2,977	2,962	2,948	2,933	2,918	2,902	752
3,014	2,999	2,985	2,970	2,956	2,941	2,926	2,910	754
3,022	3,007	2,993	2,978	2,964	2,949	2,934	2,918	756
3,030	3,016	3,001	2,987	2,972	2,957	2,942	2,926	758
3,038	3,024	3,009	2,995	2,980	2,965	2,950	2,934	760
3,046	3,032	3,017	3,003	2,988	2,973	2,958	2,942	762
3,054	3,040	3,025	3,011	2,996	2,981	2,966	2,950	764
3,062	3,048	3,034	3,019	3,004	2,989	2,974	2,958	766
3,071	3,056	3,042	3,027	3,012	2,997	2,982	2,966	768
3,079	3,064	3,050	3,035	3,020	3,005	2,990	2,974	770

Vergleicht man nun die Analysen des Baryum- und Calciumhydroxyds, so findet man, dass die Versuche mit Barythydrat noch vollständig genaue Resultate geliefert haben. Die grösseren Unterschiede bei den gefundenen Procenten Calciumhydroxyd sind wohl hauptsächlich der geringen Menge des in der Lösung enthaltenen Aetzkalks zuzuschreiben. Die höchste Abweichung zwischen der gefundenen und angewandten Menge Kalkhydrat ist bei Versuch No. 11 0,67 *mg*, und ist diese Bestimmung für die meisten Fälle noch vollständig ausreichend, besonders aber in der Technik noch sehr gut zu verwerthen. Es sind beim Calciumhydroxyd durchweg geringere Werthe erhalten worden, als angewendet wurden, auch geht die Reaction hier nicht so rasch von statten, man hat bis zur vollständigen Beendigung der Gasentwicklung immerhin 5 Minuten zu schütteln, und sind diese beiden Umstände wohl hauptsächlich der geringen Basicität des Calciumhydroxydes zuzuschreiben.

Um die Berechnung zu vereinfachen, habe ich auch hier, wie beim Aetzkali und Aetznatron, eine Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung des Calciumhydroxyds (S. 20 u. 21) ausgerechnet.

c. Versuche mit Ammoniak.

Ammoniak verhält sich in vielen Beziehungen den Alkalien ähnlich; ich stellte daher ebenfalls Versuche zur eventuellen Bestimmung desselben an. Analog den Aetzalkalien müsste sich beim Versetzen von Ferridcyankaliumlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak das Doppelsalz Kaliumammoniumeisencyanür bilden:

$$K_6\,Fe_2\,Cy_{12} + H_2\,O_2 + (NH_3)_2 = K_6\,(NH_4)_2\,Fe_2\,Cy_{12} + O_2.$$

1 Atom Sauerstoff wäre demnach gleich 1 Molecül Ammoniak oder 1 *cc* Sauerstoff gleich 1,532 *mg* Ammoniak.

Ich arbeitete mit einer ungefähr 10procentigen Ammoniaklösung; 5 *cc* gebrauchten 28 *cc* Normal-Salzsäure zur Neutralisation, 1 *cc* enthielt demnach 9,5267 *mg* NH_3. Bei den Versuchen mit Ammoniak erhielt ich das überraschende Resultat, dass eine ungleich grössere Menge Gas entwickelt wurde, als die theoretische Ausrechnung ergab. Schüttelte ich zum Beispiel 1 *cc* Ammoniaklösung mit einer concentrirten Lösung von rothem Blutlaugensalz und etwa 2 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung, so entwickelte sich im ersten Moment gar nichts; allmählich fing die Gasentwicklung an und steigerte sich fortwährend, um schliesslich bei 80 *cc* aufzuhören, während nach der theoretischen Ausrechnung nur 6,2 *cc*

entwickelt werden durften. Gab ich nun noch Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so begann wieder Sauerstoffentwicklung, um nach einiger Zeit wieder aufzuhören und dann nach erneutem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd von neuem zu beginnen. Es lag nun die Ansicht nahe, dass das Wasserstoffsuperoxyd durch irgend eine Substanz katalytisch zerlegt werde und konnte dies nur das Ammoniak sein. Diese Ansicht wurde dadurch unterstützt, dass die nach der Gasentwicklung im Entwicklungsgefäss zurückgebliebene Mischung mit Eisenchlorid nur eine wenig blaue Färbung gab, es war also fast alles Ferridcyankalium unverändert zurückgeblieben. Als ich hierauf nur Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak im Gasentwicklungsapparate schüttelte, erhielt ich dieselben Resultate wie oben; nachdem das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war, hörte die Gasentwicklung auf, um nach erneutem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wieder zu beginnen. Zur näheren Untersuchung leitete ich das in einer Hempel'schen Bürette entwickelte Gas, um zu constatiren, ob dasselbe aus reinem Sauerstoff bestehe, in eine Hempel'sche Pipette[1]), die mit metallischem Kupfer und einer gesättigten Lösung von anderthalbfach kohlensaurem Ammon und Ammoniak gefüllt war. Von 80 *cc* wurden 76 *cc* absorbirt, die übrigen 4 *cc* wurden selbst nach längerem Stehen nicht aufgenommen und charakterisirten sich diese 4 *cc* Gas dadurch, dass ein brennender Holzspan sofort durch dasselbe ausgelöscht wurde. Es erhielt hierdurch die auch in Lehrbüchern verzeichnete Ansicht ihre Bestätigung, dass beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak ausser Sauerstoff auch noch Stickstoff entwickelt wird, welch' letzterer theilweise durch den Sauerstoff höher oxydirt wird.

In Folge dieser Beobachtungen musste ich auf alle weiteren Versuche, das Ammoniak auf diese Weise zu bestimmen, verzichten.

d. Versuche mit Mono- und Bicarbonaten der Alkalien und alkalischen Erden.

Nachdem ich so die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Ferridcyankalium bei Gegenwart von Aetzalkalien, der Hydrate der alkalischen Erden und Ammoniak festgestellt hatte, ging ich dazu über, das Verhalten der Carbonate und Bicarbonate näher zu prüfen. Nicht nur bei Gegenwart der Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, sondern

[1]) Hempel, gasanalyt. Methoden S. 126.

auch der Alkalicarbonate wird nach Kassner[1]) das rothe Blutlaugensalz durch Wasserstoffsuperoxyd zu gelbem reducirt; ausser den zwei Atomen Sauerstoff wird die Kohlensäure der Alkalien frei und verläuft die Reaction nach folgender Formel:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + Na_2CO_3 + H_2O_2 = K_6 Na_2 Fe_2Cy_{12} + CO_2 + O_2 + H_2O.$$

1 Molecül kohlensaures Natron entwickelt also 1 Molecül Kohlendioxyd + 2 Atomen Sauerstoff und demnach 105,84 *mg* kohlensaures Natron 43,89 *mg* Kohlendioxyd + 31,92 *mg* O, welche Gase nach Lees[2]) einen Raum einnehmen von 44,6718 *cc*. 1 *cc* Gas entspricht daher 2,36479 *mg* kohlensaurem Natron.

Ich benutzte zu den Versuchen $^1/_{10}$-normale kohlensaure Natronlösung, welche 10,5846 *g* entwässertes und geglühtes kohlensaures Natron im Liter enthielt. Die Reaction geht sehr langsam von statten und theile ich hier zur genauen Charakteristik einige Versuche mit $^1/_{10}$-normaler kohlensaurer Natronlösung mit.

Versuch I. Barometerstand 708, Temperatur 16°, angewandt 10 *cc* der Lösung, gefundenes Gasvolumen: nach 10 Minuten 31 *cc*, nach 15 Minuten 36 *cc*, nach 25 Minuten 42 *cc*, nach 35 Minuten 46 *cc*, nach 50 Minuten 50 *cc*, nach 60 Minuten 53 *cc* Gas.

Versuch II. Angewandt 10 *cc* $^1/_{10}$-normale kohlensaure Natronlösung; entwickeltes Gasvolumen: nach 10 Minuten 28 *cc*, nach 15 Minuten 34 *cc*, nach 20 Minuten 36 *cc*, nach 30 Minuten 38 *cc*, nach 40 Minuten 40 *cc*, nach 50 Minuten 41,5 *cc*, nach 60 Minuten 43 *cc*, nach 1 Tage 71 *cc* Gas.

Versuch III. Angewandt 5 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Lösung, gefundenes Gasvolumen: nach 5 Minuten 14 *cc*, nach 15 Minuten 20 *cc*, nach 30 Minuten 24 *cc*, nach 45 Minuten 27,5 *cc*, nach 60 Minuten 31 *cc*, nach 90 Minuten 39,5 *cc*, nach 2 Stunden 44 *cc*, nach 4 Stunden 52,5 *cc*, nach 6 Stunden 60 *cc* Gas.

Aehnlich verhalten sich die Bicarbonate, nur dass die Reaction noch langsamer erfolgt, wie aus folgendem, mit $^1/_5$-normalem doppeltkohlensaurem Natron gemachten Versuche hervorgeht.

Versuch IV. Angewendet: 10 *cc* der $^1/_5$-normalen Bicarbonatlösung, gefundenes Gasvolumen: nach 10 Minuten 6 *cc*, nach 20 Minuten

---

[1]) Chem. Centralbl. **21**, 906.

[2]) In Landolt und Börnstein, phys. chem. Tabellen.

11 *cc*, nach 30 Minuten 15 *cc*, nach 60 Minuten 22 *cc*, nach 2 Stunden 29 *cc*, nach 5 Stunden 45 *cc*, nach einem Tage 65 *cc* Gas.

Während bei Versuch I und II sich theoretisch 44,7 *cc*, bei III 22,35 *cc* Gas entwickeln mussten, wurde im Laufe der Zeit ebenso wie bei Versuch IV eine bedeutend grössere Menge erzeugt und muss diese Gasentwickelung ebenfalls auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch die Carbonate zurückzuführen sein. Ein Versuch, bei welchem ich Wasserstoffsuperoxyd mit kohlensaurer Natronlösung schüttelte und im Laufe von 2 Stunden 35 *cc* Gas erhielt, bestätigte dies vollständig; es scheiterten also hier die Versuche zur Bestimmung der kohlensauren Alkalien ebenfalls an der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes.

Da auf Grund dieser Beobachtungen bei der Bestimmung von Normallaugen die eventuelle Gegenwart von geringen Mengen kohlensauren Alkalis sehr störend wirken konnte, so stellte ich mit ganz geringen Mengen Versuche an. Ich fand, dass beim Schütteln von 50 *mg* kohlensaurem Alkali, in 50 *cc* Wasser gelöst, mit Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch erst nach einigen Minuten, eine langsame Gasentwickelung stattfand; bei Anwendung von noch weniger kohlensaurem Alkali fing die Gasentwicklung erst nach längerer Zeit, bei 10 *mg* nach etwa 10 Minuten an. Ich bestimmte nun 20 *cc* einer $^1/_{10}$-normalen Natronlauge, die ich mit 10 *mg* kohlensaurem Natron versetzt hatte, nach der von mir angegebenen Methode. Es konnte das Ende der Reaction vollkommen deutlich beobachtet werden und erhielt ich 22,33 *cc* Sauerstoff auf 0^0 und 760 *mm* Barometerstand reducirt, was 79,889 *mg* Aetznatron entspricht; die theoretische Menge beträgt 79,91 *mg*, Differenz also 0,021 *mg* Natronhydrat oder 99,975 gefundene Procente. Man sieht aus diesen Versuchen, dass sehr kleine Mengen kohlensaures Alkali bei der Bestimmung von Aetzalkalien nicht einwirken, grössere Mengen beeinflussen jedoch die Gasentwickelung und würden zu ungenauen Resultaten Veranlassung geben.

Aehnlich wie die kohlensauren Alkalien verhalten sich die Carbonate der alkalischen Erden. Gibt man dieselben mit Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so entwickelt sich zuerst gar nichts, erst nach längerer Zeit fängt die Gasentwickelung allmählich an und schreitet langsam fort.

Halte ich nun einen Rückblick auf den zweiten Theil meiner Arbeit, so geht aus den Versuchen deutlich die Genauigkeit und Einfachheit der

Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden hervor. Dieselbe wird mit Hülfe eines einfachen gasvolumetrischen Apparates, den sich Jeder selbst im Laboratorium leicht aus zwei Büretten darstellen kann[1]), ausgeführt.

Obwohl nun diese gasvolumetrische Alkalimetrie die von Gay-Lussac und Mohr begründete maassanalytische keineswegs in allen Fällen ersetzen wird, da es nicht möglich ist, auf diese Weise Ammoniak und die kohlensauren Alkalien zu bestimmen, so bietet dieselbe doch hinsichtlich der Bestimmung von Kali- und Natronlauge, Baryt- und Kalkwasser gegenüber der titrimetrischen wesentliche Vortheile. Von diesen sei besonders hervorgehoben, dass man ohne jede Normallösung arbeitet, wodurch das zeitraubende und lästige Einstellen derselben vollständig erspart wird. Ohne Indicatoren und ohne Wage ist man im Stande, genaue Resultate zu erzielen, auch wird das in der Maassanalyse so langwierige und mit der grössten Vorsicht auszuführende Abwarten der Endreaction auf ein Minimum reducirt und ist in der Gasometrie ein Ueberstürzen der Analyse wie beim Titriren vollständig unmöglich.

Nachdem nun von A. Baumann[2]) vor einiger Zeit die gasvolumetrische Acidimetrie begründet wurde, so ist es jetzt möglich, die maassanalytische Bestimmung der Säuren und Aetzalkalien durch gasvolumetrische zu ersetzen, und dürften die oben erwähnten Vorzüge den genannten Methoden eine häufige Anwendung in der Praxis sichern.

III.

a. Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Obgleich man das Wasserstoffsuperoxyd auf verschiedene Weise sowohl titrimetrisch, wie gasvolumetrisch vollständig genau analysiren kann, versuchte ich doch, um die praktische Verwerthung der Reduction alkalischer Ferridcyankalium-Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in der Gasometrie zu vervollständigen, auf Grund dieser Reaction das Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen.

Aus der Formel:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + 2\,KOH + H_2 O_2 = K_8 Fe_2 Cy_{12} + 2\,H_2O + 2\,O$$

geht hervor, dass ebenso wie vom Ferridcyankalium und Alkali, auch vom Wasserstoffsuperoxyd eine genau bestimmte Menge verwandt wird, dass also bei überschüssigem rothem Blutlaugensalz und Aetzalkali die

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 11.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 9.

Menge des sich entwickelnden Sauerstoffs von der Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds abhängig ist.

Da nach obiger Formel ein Molecül Wasserstoffsuperoxyd mit alkalischer Kaliumeisencyanidlösung 2 Atome Sauerstoff entwickelt, so entsprechen 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff 33,92 *mg* Wasserstoffsuperoxyd, ein Cubikcentimeter demnach = 1,5186 *mg* Wasserstoffsuperoxyd.

Zu meinen Versuchen benutzte ich eine ziemlich verdünnte Lösung, welche ich vorher mit übermangansaurem Kali titrirte. 15 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung verbrauchten 17,4 *cc* einer Chamäleonlösung, von welcher 1 *cc* in saurer Lösung 0,7920 *mg* Sauerstoff abgab. Da nun mit Wasserstoffsuperoxyd das übermangansaure Kali in saurer Lösung gerade die doppelte Menge Sauerstoff entwickelt, so entsprach in diesem Falle 1 *cc* derselben 1,584 *mg* und 17,4 *cc* 27,5616 *mg* Sauerstoff. Da nun 31,92 *mg* Sauerstoff 33,92 *mg* und 1 *mg* Sauerstoff 1,0626 *mg* Wasserstoffsuperoxyd entsprechen, so sind 27,5616 *mg* Sauerstoff = 29,2869 *mg* Wasserstoffsuperoxyd oder 1 *cc* der Lösung entspricht 1,9525 *mg*. Die Lösung war demnach eine 0,19525procentige. Ein nach dem Vaninò'schen Verfahren[1]) auf gasvolumetrische Weise angestellter Controlversuch ergab fast genau dasselbe Resultat.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur ° C.	Tension	Angewandte *cc* Wasserstoffsuperoxyd	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° C. u. 760 *mm* Druck reducirt	Entspricht Wasserstoffsuperoxyd *mg*	Theoret. Menge Wasserstoffsuperoxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Wasserstoffsuperoxyd	Angewandte % Wasserstoffsuperoxyd
1	718	17	14	10	14,8	12,90	19,469	19,525	0,056	0,19469	
2	„	„	„	„	14,7	12,82	19,590		0,065	0,19590	
3	„	„	„	15	22,1	19,27	29,264	29,287	0,023	0,19508	
4	„	„	„	„	22,1	19,27	29,264		0,023	0,19508	
5	„	„	„	20	29,5	25,73	39,063	39,05	0,013	0,1953	
6	„	„	„	„	29,5	25,73	39,063		0,013	0,1953	
7	„	„	„	25	37,0	32,10	48,752	48,81	0,06	0,1950	0,19525
8	„	„	„	„	37,1	32,19	48,88		0,07	0,19552	
9	„	„	„	30	44,27	38,60	58,618	58,576	0,042	0,19539	
10	„	„	„	„	44,27	38 60	58,618		0,042	0,19539	
11	„	18	15	50	73,9	64,18	97,39	97,63	0,24	0,19478	
12	„	„	„	„	74,0	64,22	97,52		0,11	0,19504	

[1]) Vanino, gasvolumetr. Bestimmungen, Dissertation.

Bei der Ausführung des Verfahrens gibt man entweder das Ferridcyankalium mit der Wasserstoffsuperoxyd- oder der Aetzalkali-Lösung zusammen und dann die Kalilauge, respective das Wasserstoffsuperoxyd, in das innere Gläschen des Entwickelungsgefässes und schüttelt nach Ausgleich der Temperatur; man erhält beidemal dieselben Resultate.

Aus den in der Tabelle S. 27 zusammengestellten Ergebnissen ersieht man, dass diese Wasserstoffsuperoxydbestimmung anderen Methoden absolut nicht nachsteht; sie hat dieselben Vorzüge wie die gasvolumetrische Bestimmung mit übermangansaurem Kali und wie diese vor den maassanalytischen Methoden besonders den Vortheil, dass man ohne Normallösungen arbeiten kann, was wegen der langwierigen Titerstellung und leichten Zersetzlichkeit der übermangansauren Kalilösung von grosser Annehmlichkeit sein dürfte.

b. Bestimmung des Baryumsuperoxydes.

Eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung des Baryumsuperoxydes ist bis jetzt nicht bekannt; das Kaliumpermanganat in saurer Lösung kann deshalb nicht angewendet werden, da man gezwungen wäre, die aus dem als Verunreinigung vorhandenen kohlensauren Baryum frei werdende Kohlensäure durch Kochen zu vertreiben, hierbei aber ein Verlust von Superoxyd nicht zu vermeiden ist. Das Ferridcyankalium eignet sich hierzu besser, da es in alkalischer Lösung angewendet wird. Dasselbe wirkt auf Baryumsuperoxyd folgendermaassen ein:

$$K_6 Fe_2 Cy_{12} + Ba O_2 = K_6 Ba Fe_2 Cy_{12} + O_2.$$

Die Einwirkung ist jedoch nicht sehr energisch; es ist, um dieselbe zu beschleunigen, daher besser, das Baryumsuperoxyd vorher in verdünnter Säure, und zwar am besten Salzsäure, wie auch Thenard, der Entdecker des Wasserstoffsuperoxydes, schon angibt, zu lösen und diese Lösung mit stark alkalischer Ferridcyankalium-Lösung zu versetzen; die Reaction erfolgt dann sehr schnell und exact.

Ich benutzte zu meinen Versuchen Baryumsuperoxyd, welches ich nach den bekannten maassanalytischen Methoden bestimmte; 0,3 *g* desselben in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit Manganosulfat versetzt, brauchten 24,5 *cc* der schon beim Wasserstoffsuperoxyd benutzten Kaliumpermanganatlösung, von der 1 *cc* in saurer Lösung mit Superoxyden 1,584 *mg* Sauerstoff entsprach; 24,5 *cc* demnach = 38,808 *mg* Sauerstoff. 2 Atome Sauerstoff zeigen ein Molecül Baryumsuperoxyd, 31,92 Gewichtstheile Sauerstoff 168,78 Gewichtstheile und 38,808 *mg* dem-

nach 205,17789 *mg* Baryumsuperoxyd an; diese waren in 300 *mg* Substanz enthalten, das angewandte Baryumsuperoxyd war also 68,3926 procentig. Controlversuche, nach der oben angegebenen Weise mit Ferridcyankalium ausgeführt, ergaben fast dieselben Resultate.

Zur Berechnung des Coëfficienten entsprechen nach der Formel 2 Atome Sauerstoff einem Molecül, oder 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff 168,78 *mg* Baryumsuperoxyd.

1 *cc* Sauerstoff ist demnach = 7,556 *mg* Baryumsuperoxyd.

Zur Ausführung des Verfahrens löst man das Baryumsuperoxyd in 15—20 *cc* Wasser mit Hülfe von 2—3 *cc* verdünnter Salzsäure auf und gibt diese Lösung in das innere Gläschen des Entwicklungsgefässes, während man in das Entwicklungsgefäss selbst ziemlich concentrirte, mit starker Kalilauge versetzte Ferridcyankalium-Lösung gibt. Auch kann man die Baryumsuperoxydlösung mit rothem Blutlaugensalz versetzen und die Kalilauge in das innere Gläschen geben; die Resultate bleiben dieselben, doch ist es nicht empfehlenswerth, die Baryumsuperoxydlösung direct der Kalilauge hinzuzufügen, da das hierdurch ausgeschiedene Baryumoxyd theilweise wieder in Superoxyd übergeht und dieses nicht so leicht auf Ferridcyankalium einwirkt.

Versuche mit käuflichem Baryumsuperoxyd.

Versuche	Angewandte Menge käuflich. Baryumsuperoxyd *g*	Barometer-Stand auf 0° C. reducirt	Temperatur ° C.	Tension	Gefundene *cc* Sauerstoff	Reducirte *cc* Sauerstoff	Entspricht *mg* Baryumsuperoxyd	Maassanalytisch gefundene Menge Baryum-superoxyd *mg*	Differenz *mg*	Gasometrisch gefundene %	Maassanalytisch gefundene % Baryumsuperoxyd
1	0,1	717	17	14	10,4	9,06	68,457	68,892	0,065	68,457	68,89
2	"	713	16,4	"	10,4	9,02	68,155		0,237	68,155	
3	0,2	712	15,8	"	20,9	18,15	137,14	136,785	0,355	68,57	
4	"	"	"	"	20,8	18,06	136,46		0,34	68,28	
5	0,3	"	"	"	31,4	27,26	206,07	205,178	0,89	68,69	
6	"	"	"	"	31,2	27,09	204,79		0,388	68,27	
7	"	"	"	"	31,3	27,18	205,47		0,308	68,49	
8	0,4	"	16,2	"	41,6	36,07	272,55	273,57	1,02	68,14	
9	"	"	"	"	41,6	36,07	272,55		1,02	68,14	
10	0,5	"	"	"	52,2	45,26	341,984	341,963	0,021	68,40	
11	"	"	"	"	52,0	45,08	340,625		1,338	68,13	
12	"	"	"	"	52,1	45,17	341,305		0,658	68,26	

Vorstehende Zahlen zeigen im Verein mit der Beschreibung des Verfahrens die Einfachheit und Genauigkeit dieser Versuche, und kommen auch bei Anwendung dieser Methode die schon beim Wasserstoffsuperoxyd angegebenen Vorzüge in vollem Maasse zur Geltung.

IV. Gasvolumetrische Bestimmungen von Traubenzucker, arseniger Säure und Antimonoxyd.

Nachdem es so gelungen war, das »Ferridcyankalium, die Aetzalkalien und Hydrate der alkalischen Erden, sowie Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd« auf gasvolumetrische Weise zu bestimmen, schien die praktische Verwerthung der auf der reducirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf alkalische Ferridcyankalium-Lösung beruhenden Reaction erschöpft. Es eröffnet sich jedoch die Aussicht, durch Differenzbestimmung eine Anzahl Körper bestimmen zu können, die mit rothem Blutlaugensalz einen chemischen Process eingehen. Lasse ich auf einen solchen Körper eine bekannte Menge überschüssiges Ferridcyankalium wirken und bestimme das nicht zur Reaction gebrauchte rothe Blutlaugensalz gasometrisch, so erhalte ich durch Differenz die Quantität des verbrauchten Kaliumeisencyanids und kann dann leicht die Menge der angewandten Substanz ermitteln. Bei diesen Bestimmungen kann es sich um Körper handeln, die entweder mit Ferridcyankalium einen Niederschlag geben, wie Eisen, Silber, Kupfer, Wismuth, Kobalt, Mangan etc., oder um solche, welche durch dasselbe höher oxydirt werden, wie arsenige Säure, Zinnchlorür, Antimonoxyd etc. Bei den ersteren tritt nun der Uebelstand ein, dass die in Frage kommenden Metalle ein ziemlich hohes Atomgewicht haben, der entsprechende Coëfficient also auch ein entsprechend grosser sein muss, wodurch die Genauigkeit der Bestimmungen sehr beeinträchtigt würde. Anders verhält es sich mit den durch Ferridcyankalium oxydirbaren Körpern, da hier der Coëfficient nicht nach dem Ferridcyankalium, sondern nach dem zur Oxydation nothwendigen Sauerstoff bestimmt wird. Da nun das Ferridcyankalium auf sehr viele Körper oxydirend wirkt, so sollte man annehmen, dass auch die Zahl der durch dasselbe gasvolumetrisch zu bestimmenden Verbindungen eine sehr grosse sein würde. Dies ist aber nicht im gleichen Maasse der Fall, da hier ein Hinderniss eintritt, auf welches man bei vielen gasvolumetrischen Arbeiten stösst. Es tritt nämlich bei vielen Körpern nach dem eigentlichen chemischen Process

eine weitere allmähliche Gasentwicklung auf, welche wohl darauf zurückzuführen ist, dass der gebildete Körper auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd weiter zersetzend einwirkt, und würden hierdurch die Resultate sehr beeinträchtigt werden.

An diesem nicht zu beseitigenden Uebelstande scheiterten manche Versuche zur Bestimmung oxydirbarer Körper, wie Zinnchlorür, phosphorige Säure etc. mit Ferridcyankalium.

Zu all den nachfolgenden Analysen musste ich entweder zu jedem Versuch eine gewisse Menge Ferridcyankalium abwiegen, oder ich musste eine Lösung von bestimmtem Gehalt verwenden. Da nun letzteres bedeutende Erleichterungen gewährt, so stellte ich Versuche über die Haltbarkeit einer solchen an. Eder[1]) veröffentlichte vor einigen Jahren eine grössere Arbeit über die Zersetzung einer Lösung rothen Blutlaugensalzes am Licht, in welcher er nachwies, dass dieselbe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich langsam in gelbes Blutlaugensalz, Blausäure und einen unlöslichen blauen Niederschlag, den er für Berlinerblau hält, zersetze; ferner fand er aber, dass eine Lösung rothen Blutlaugensalzes im gelben Glase aufbewahrt, sich sehr lange Zeit unverändert halte. Dieses Verhalten konnte auch ich beobachten, da eine Kaliumeisencyanidlösung nach viermonatlichem Aufbewahren im gelben Glase nur ganz unbedeutende Veränderungen zeigte. Es stand nun der Anwendbarkeit einer solchen Lösung nichts mehr im Wege, um so weniger, als man den Gehalt derselben, wie im ersten Theile dieser Arbeit beschrieben, in wenigen Minuten gasvolumetrisch bestimmen kann. Ich ging nun dazu über, das Verhalten des Ferridcyankaliums gegen Traubenzucker näher festzustellen.

a. Das Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Ferridcyankaliumlösung.

Die Einwirkung alkalischer Ferridcyankaliumlösung auf Traubenzucker ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Schon Gentele[2]) berichtete hierüber ausführlicher und gründete hierauf eine Traubenzucker-Bestimmung, indem er eine Zuckerlösung auf 60—80^0 erwärmte und mit Kaliumeisencyanid titrirte bei Gegenwart genügender Mengen Aetzalkali.

---

[1]) Monatshefte der Chemie. 1885, 6. S. 495.
[2]) Dingler's polyt. Journ. 1859, No. 698.

Da, wie schon von Gentele vorgeschrieben, bei der Einwirkung alkalischer Ferridcyankalium-Lösung auf Traubenzucker ein Erwärmen der Lösung erforderlich ist, so musste ich erst die Beständigkeit einer alkalischen rothen Blutlaugensalzlösung beim Erwärmen prüfen. Ich benutzte hierzu eine Lösung, von welcher 30 *cc* genau 59,45 *cc* Sauerstoff bei 0^0 und 760 *mm* Barometerstand entwickelten, versetzte dieselbe mit Kalilauge, erwärmte und erhielt folgende Resultate:

Versuch I. 30 *cc* der Lösung wurden mit 10 *cc* Kalilauge versetzt und 15 Minuten bei 80^0 C. erwärmt; dieselben entwickelten nach dem Erkalten mit Wasserstoffsuperoxyd 59,12 *cc* Sauerstoff bei 0^0 und 760 *mm* Druck, während 30 *cc* der Lösung vor dem Erwärmen 59,45 entwickelten.

Versuch II. 30 *cc* der Lösung wurden mit 10 *cc* Kalilauge 10 Minuten lang im Wasserbade gekocht; nach dem Erkalten erhielt ich 59,04 *cc* Gas auf 0^0 und 760 *mm* Druck reducirt, während 30 *cc* der Lösung vor dem Erwärmen 59,45 *cc* entwickelten.

Versuch III. 30 *cc* der Lösung wurden mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, dann 10 Minuten im Wasserbade gekocht; nach dem Erkalten erhielt ich 58,57 *cc* Gas (auf 0^0 und 760 *mm* reducirt.)

Man sieht aus diesen Versuchen, dass eine Ferridcyankalium-Lösung selbst beim Erwärmen mit Kalilauge keine grossen Differenzen zeigt. Die Veränderungen sind wohl nur auf die reducirende Wirkung kleiner Mengen organischer Substanzen, wie sie selbst im destillirten Wasser vorkommen, zurückzuführen; es geht dies deutlich aus den beiden letzten Versuchen hervor, bei denen die Lösungen gleichmässig behandelt, die eine nur vor dem Erwärmen noch verdünnt worden war.

Ich habe ungefähr 200 Versuche mit Traubenzuckerlösung und einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium gemacht.

Die einzelnen Versuche lieferten aber selbst bei derselben genau innegehaltenen Temperatur und derselben Concentration der rothen Blutlaugensalzlösung keine übereinstimmenden Resultate. Es kommen Differenzen, auf Zucker berechnet, von $1-1^1/_2$ % vor; es ist daher nicht möglich, auf diese Reaction eine gasvolumetrische Zuckerbestimmung zu gründen, welche wissenschaftlichen Ansprüchen genügen könnte.

Ich verzichte deshalb hier auf die Mittheilung der einzelnen Versuchsergebnisse, welche in meiner Dissertation zusammengestellt sind, und fasse das Resultat meiner Untersuchungen dahin zusammen.

I. Das Reductionsvermögen des Traubenzuckers für alkalische Ferridcyankalium-Lösung nimmt mit steigender Temperatur beständig zu.

II. Je grösser der Ueberschuss des Ferridcyankaliums, desto mehr von demselben wird reducirt.

III. Bei Anwendung von concentrirter Ferridcyankalium-Lösung ist das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zu derselben grösser als bei verdünnter.

b. Gasvolumetrische Bestimmung des Arsentrioxyds ohne Normallösungen und Indicatoren.

Eine gasvolumetrische Bestimmung der arsenigen Säure ist bisher nicht bekannt. Um eine solche zu finden, benutzte ich ebenfalls alkalische Ferridcyankalium-Lösung; diese wirkt schon in der Kälte auf Arsentrioxyd ein, es zu Arsenpentoxyd oxydirend:

$$2\,K_6Fe_2Cy_{12} + 4\,KHO + As_2O_3 = 2\,K_8Fe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + As_2O_5.$$

Wenn man die arsenige Säure bei Gegenwart von Aetzalkali mit einer bekannten Menge überschüssigen Ferridcyankaliums behandelt und das nicht reducirte rothe Blutlaugensalz gasvolumetrisch bestimmt, erhält man durch Differenz die Menge des zur Oxydation gebrauchten Kaliumeisencyanids, respective Sauerstoffs. Aus der gefundenen Zahl wird das Arsentrioxyd berechnet.

Ein Molecül arsenige Säure braucht zur Oxydation 2 Atome Sauerstoff; 197,68 *mg* demnach 31,96 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff oder 1 *cc* Sauerstoff = 8,85026 *mg* Arsentrioxyd.

Man benutzt der Einfachheit wegen am besten zu diesen Versuchen eine Lösung rothen Blutlaugensalzes, von der man die Sauerstoffmenge, welche sie mit Wasserstoffsuperoxyd und Aetzalkali entwickelt, kennt. Das käufliche Ferridcyankalium ist meistens nicht ganz rein, und wäre es daher umständlich, eine Normallösung darzustellen. Man wiegt z. B. 59,0—60,0 *g* Substanz auf der Handwage ab, löst in einem Liter Wasser auf und bestimmt gasometrisch die Cubikcentimeter Sauerstoff, welche diese Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Aetzalkali entwickelt; von 1 *cc* der Lösung erhält man dann ungefähr 2 *cc* Sauerstoff. Es ist ferner zu empfehlen, bei allen Versuchen für eine genügende Menge concentrirter Kalilauge zu sorgen, um eine nachträgliche Entwicklung von Sauerstoff zu vermeiden. Die Ausführung des Verfahrens, sowie die Berechnung, geht aus folgender Beschreibung hervor.

Beim Versuch 1 zum Beispiel gab ich zu der zu bestimmenden arsenigen Säure in das Entwicklungsgefäss 15—20 *cc* concentrirte Kalilauge und 45 *cc* einer Ferridcyankaliumlösung, welche mit Wasserstoffsuperoxyd 89,25 *cc* Sauerstoff entwickeln würden; in das innere Gläschen kamen 3—4 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach Ausgleich der Temperatur wurde geschüttelt und erhielt ich 24,1 *cc* = 21,49 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Quecksilberdruck. Ziehe ich diese von 89,25 *cc* ab, so erhalte ich 67,76 *cc* und sind hiervon die Hälfte = 33,88 *cc* zur Oxydation der arsenigen Säure gebraucht. Durch Multiplication mit 8,8502 erhalte ich die Menge des angewandten Arsentrioxyds.

Ich theile hier die Resultate der auf diese Weise gemachten Versuche mit, zu welchen ich 1 procentige und $^1/_{10}$ procentige Lösungen von reinem Arsentrioxyd benutzte, deren Gehalt ich durch Titriren mit Jodlösung controlirte. Ein Erwärmen ist hier nicht erforderlich, da die Einwirkung des Ferridcyankaliums auf Arsentrioxyd schon in der Kälte sehr rasch erfolgt.

Bestimmung des Arsentrioxyds

unter Anwendung einer Ferridcyankaliumlösung, von der 30 *cc* 59,50 *cc* Sauerstoff bei 0° und 760 *mm* Druck entwickelten.

Versuch	Barometer-Stand auf 0° u. 760 *mm* Druck reducirt	Temperatur 0 C.	Tension	Ferridcyankaliumlösung *cc*	Arsentrioxydlösung *cc*	Kalilauge conc. *cc*	Gefundene *cc* Sauerstoff	Reducirte *cc* Sauerstoff	Zur Oxydation gebrauchte *cc* Sauerstoff	Entspricht Arsentrioxyd *mg*	Angewandte Menge Arsentrioxyd *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Arsentrioxyd
					1 procentig								
1	730	15,8	13	45	30	20	24,1	21,49	67,76	299,6	300,0	0,4	99,87
2	„	„	„	„	„	„	24,0	21,41	67,84	300,35	300,0	0,35	100,12
3	724	17,0	14	30	20	10	16,4	14,41	45,09	199,5	200,0	0,5	99,75
4	„	„	„	„	„	„	16,4	14,41	45,09	199,5	200,0	0,5	99,75
5	730	17,0	„	15	10	„	8,1	7,18	22,57	99,87	100,0	0,13	99,87
6	„	„	„	„	„	„	8,1	7,18	22,57	99,87	100,0	0,13	99,87
7	„	„	„	„	7,5	„	14,6	12,92	16,83	74,5	75,0	0,5	99,34
8	„	„	„	„	„	„	14,5	12,83	16,92	74,87	75,0	0,13	99,83
9	„	18,0	15	„	5,0	„	21,0	18,51	11,24	49,74	50,0	0,26	99,48
10	„	„	„	„	„	„	20,9	18,42	11,33	50,1	50,0	0,1	100,2
11	„	18,2	„	„	2,5	„	27,4	24,13	5,62	24,87	25,0	0,13	99,48
12	„	„	„	„	„	„	27,4	24,13	5,62	24,87	25,0	0,13	99,48
					$^1/_{10}$ procentig								
13	726	16,4	14	„	20	„	28,6	25,27	4,48	19,83	20,0	0,17	99,15
14	„	„	„	„	10	„	31,15	27,38	2,27	10,04	10,0	0,04	100,4
15	„	„	„	„	„	„	31,15	27,38	2,27	10,04	10,0	0,04	100,4

Wie aus vorstehenden Zahlen ersichtlich, ist diese Bestimmung des Arsentrioxydes eben so genau wie die durch Titriren mit Jodlösung; man hat aber auch hier wieder den Vortheil, ohne Normallösung und Indicatoren arbeiten zu können.

Da die Berechnung der arsenigen Säure nach der oben angegebenen Weise ziemlich umständlich ist, habe ich zur Vereinfachung derselben die auf Seite 36 und 37 abgedruckte Tabelle angefertigt. Die einzelnen Zahlen derselben geben diejenigen Mengen Arsentrioxyd an, welche 1 *cc* Sauerstoff, der aus Ferridcyankalium und Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, entsprechen. Mit Hülfe der Tabelle berechnet man zuerst den von einer abgemessenen Quantität Ferridcyankalium entwickelten Sauerstoff auf Arsentrioxyd. Ebenso wird der bei der Arsenbestimmung selbst entwickelte Sauerstoff auf Arsentrioxyd berechnet und die zuletzt erhaltene Zahl von der ersteren abgezogen. Die Differenz gibt die gesuchte Menge Arsentrioxyd an. Zum Beispiel habe ich bei Versuch 5 15 *cc* Ferridcyankaliumlösung angewandt, die bei 730 *mm* Druck und 17 ^{0} C. 33,55 *cc* Sauerstoff entwickelten; diese entsprachen, nach der Tabelle mit 3,923 multiplicirt, 131,65 *mg* Arsentrioxyd. Bei der Bestimmung von 0,1 Arsentrioxyd mit ebenfalls 15 *cc* derselben Lösung rothen Blutlaugensalzes erhielt ich 8,1 *cc* Gas, diese sind, ebenfalls mit 3,923 multiplicirt, = 31,776 *mg* As_2O_3. Ziehe ich nun diese Zahl von 131,65 *mg* ab, so erhalte ich die gefundene Menge Arsentrioxyd, 99,87 *mg* = 99,87 % oder 0,13 *mg* weniger, als angewendet wurde. Besitzt man bereits eine Ferridcyankaliumlösung, deren Sauerstoff-Abgabe, auf 0^0 und 760 *mm* Druck reducirt, man kennt, so kann man sich natürlich die nochmalige Bestimmung derselben ersparen und braucht nur, um die Cubikcentimeter Sauerstoff auf Arsentrioxyd umzurechnen, die betreffende Zahl mit der Hälfte vom Coëfficienten = 4,4251 *mg* (die andere Hälfte Sauerstoff stammt vom Wasserstoffsuperoxyd und ist natürlich nicht zur Oxydation gebraucht worden) zu multipliciren; von dieser Zahl erhält man dann gleich durch Abziehen der bei der Arsentrioxyd-Bestimmung gefundenen Zahl die Menge der angewandten Substanz.

c. Gasvolumetrische Bestimmung des Antimonoxyds.

Das Antimontrioxyd verhält sich in vielen Beziehungen analog dem Arsentrioxyd und so wird es auch wie dieses von rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung zu Antimonsäure oxydirt. Es braucht ebenso wie das Arsentrioxyd nach der Formel:

$$Sb_2O_3 + 2\,K_6Fe_2Cy_{12} + 4\,KHO = Sb_2O_5 + 2\,K_8Fe_2Cy_{12} + 2\,H_2O$$

Tabelle zur gasvolumetrische

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Arsei
stande zwischen 700—770 *mm* und bei ein

Werthe v

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12⁰
(Zur Reduction der Ba

Barometerstand	10⁰ C.	11⁰ C.	12⁰ C.	13⁰ C.	14⁰ C.	15⁰ C.	16⁰ C.	17⁰ C
700	3,881	3,864	3,846	3,829	3,811	3,794	3,776	3,758
702	3,892	3,875	3,857	3,840	3,823	3,805	3,787	3,769
704	3,903	3,886	3,868	3,851	3,834	3,816	3,798	3,780
706	3,914	3,897	3,879	3,862	3,845	3,827	3,809	3,791
708	3,925	3,908	3,891	3,873	3,856	3,838	3,820	3,802
710	3,936	3,919	3,902	3,885	3,867	3,849	3,831	3,813
712	3,948	3,931	3,913	3,896	3,878	3,860	3,842	3,824
714	3,959	3,942	3,924	3,907	3,889	3,871	3,853	3,835
716	3,970	3,953	3,935	3,918	3,900	3,882	3,864	3,846
718	3,982	3,964	3,946	3,929	3,911	3,893	3,875	3,857
720	3,993	3,975	3,958	3,940	3,922	3,904	3,886	3,868
722	4,004	3,987	3,969	3,951	3,933	3,915	3,897	3,879
724	4,015	3,998	3,980	3,962	3,944	3,926	3,908	3,890
726	4,026	4,009	3,991	3,973	3,955	3,937	3,919	3,901
728	4,038	4,020	4,002	3,984	3,966	3,948	3,930	3,912
730	4,049	4,031	4,014	3,995	3,977	3,960	3,941	3,923
732	4,060	4,043	4,025	4,007	3,988	3,971	3,952	3,934
734	4,072	4,054	4,036	4,018	3,999	3,982	3,963	3,945
736	4,083	4,065	4,047	4,029	4,011	3,993	3,974	3,956
738	4,094	4,076	4,058	4,040	4,022	4,004	3,985	3,967
740	4,105	4,087	4,069	4,051	4,033	4,015	3,996	3,978
742	4,117	4,098	4,080	4,062	4,044	4,026	4,007	3,989
744	4,128	4,110	4,091	4,073	4,055	4,037	4,018	3,999
746	4,139	4,121	4,103	4,084	4,066	4,048	4,029	4,010
748	4,150	4,132	4,114	4,095	4,077	4,059	4,040	4,021
750	4,161	4,143	4,125	4,107	4,088	4,070	4,051	4,032
752	4,172	4,154	4,136	4,118	4,099	4,081	4,062	4,043
754	4,184	4,166	4,147	4,129	4,110	4,092	4,073	4,054
756	4,195	4,177	4,158	4,140	4,121	4,103	4,084	4,065
758	4,207	4,188	4,169	4,151	4,132	4,114	4,095	4,076
760	4,218	4,199	4,181	4,162	4,143	4,125	4,106	4,087
762	4,229	4,210	4,192	4,173	4,154	4,136	4,117	4,098
764	4,240	4,222	4,203	4,184	4,166	4,147	4,128	4,109
766	4,251	4,233	4,214	4,195	4,177	4,158	4,139	4,120
768	4,263	4,244	4,225	4,207	4,188	4,169	4,150	4,131
770	4,274	4,255	4,236	4,218	4,199	4,180	4,161	4,142

Bestimmung von Arsentrioxyd.

trioxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
Temperatur zwischen 10—25° C. gemessen wurde.

$$\frac{b - w \cdot 4{,}4251}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\,t)}.$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
meterablesung auf 0° C.)

15° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
3,740	3,722	3,704	3,685	3,666	3,647	3,628	3,609	700
3,751	3,733	3,714	3,696	3,677	3,658	3,639	3,619	702
3,762	3,744	3,725	3,707	3,688	3,669	3,650	3,630	704
3,773	3,754	3,736	3,717	3,699	3,679	3,660	3,641	706
3,784	3,765	3,747	3,728	3,709	3,690	3,671	3,651	708
3,795	3,776	3,758	3,739	3,720	3,701	3,682	3,662	710
3,806	3,787	3,769	3,750	3,731	3,712	3,693	3,673	712
3,817	3,798	3,780	3,767	3,742	3,722	3,703	3,683	714
3,827	3,809	3,790	3,771	3,753	3,733	3,714	8,694	716
3,838	3,820	3,801	3,782	3,764	3,744	3,724	3,705	718
3,849	3,831	3,812	3,793	3,775	3,755	3,735	3,715	720
3,860	3,842	3,823	3,804	3,785	3,766	3,746	3,726	722
3,871	3,853	3,834	3,815	3,796	3,776	3,757	3,737	724
3,882	3,863	3,845	3,826	3,807	3,787	3,767	3,748	726
3,893	3,874	3,856	3,837	3,818	3,798	3,778	3,758	728
3,904	3,885	3,867	3,847	3,829	3,809	3,789	3,769	730
3,915	3,896	3,877	3,858	3,839	3,819	3,800	3,779	732
3,926	3,907	3,888	3,869	3,850	3,830	3,810	3,790	734
3,937	3,918	3,899	3,880	3,860	3,841	3,821	3,801	736
3,948	3,929	3,910	3,890	3,871	3,852	3,831	3,811	738
3,959	3,940	3,921	3,901	3,882	3,862	3,842	3,822	740
3,969	3,950	3,932	3,912	3,893	3,873	3,853	3,833	742
3,980	3,961	3,942	3,923	3,904	3,884	3,864	3,844	744
3,991	3,972	3,953	3,934	3,914	3,894	3,874	3,854	746
4,002	3,983	3,964	3,945	3,925	3,905	3,885	3,865	748
4,013	3,994	3,975	3,955	3,936	3,916	3,896	3,875	750
4,024	4,005	3,986	3,966	3,947	3,927	3,907	3,886	752
4,035	4,016	3,997	3,977	3,957	3,937	3,917	3,897	754
4,046	4,027	4,008	3,988	3,968	3,948	3,928	3,907	756
4,057	4,038	4,018	3,999	3,979	3,959	3,939	3,918	758
4,068	4,048	4,029	4,009	3,990	3,970	3,950	3,929	760
4,079	4,059	4,040	4,020	4,001	3,980	3,960	3,940	762
4,090	4,070	4,051	4,031	4,011	3,991	3,971	3,950	764
4,101	4,081	4,062	4,042	4,022	4,002	3,982	3,961	766
4,112	4,092	4,072	4,053	4,032	4,013	3,992	3,972	768
4,123	4,103	4,083	4,063	4,048	4,023	4,003	3,983	770

Bestimmung des Antimonoxyds

unter Anwendung einer Ferridcyankaliumlösung, von der 15 *cc* 29,76 *cc* Sauerstoff (bei 0° C. und 760 *mm* Quecksilberdruck) entwickelten, ferner einer Brechweinsteinlösung, die 23,012 *g* desselben im Liter enthielt, also genau einer 1 procentigen Antimonoxydlösung entsprach.

Versuch	Barometerstand	Temperatur 0 C.	Tension	Brechweinsteinlösung *cc*	Ferridcyankaliumlösung *cc*	Kalilauge conc. *cc*	Gefundene *cc* Sauerstoff	*cc* Sauerstoff auf 0° und 760 *mm* Druck reducirt	Zur Oxydation gebrauchte *cc* Sauerstoff	Entspricht *mg* Antimonoxyd	Angewandte Menge Antimonoxyd. *mg*	Differenz *mg*	Gefundene % Antimonoxyd
1	722	16	14	50	45	20	13,4	11,80	77,48	500,084	500,0	0,84	100,01
2	„	„	„	„	„	„	13,5	11,88	77,40	499,513		0,487	99,9
3	„	„	„	30	45	„	48,5	42,56	46,72	299,9	300,0	0,1	99,97
4	„	„	„	„	„	„	48,5	42,56	46,72	299,9		0,1	99,97
5	„	„	„	20	30	„	32,4	28,47	31,05	199,56	200,0	0,44	99,8
6	„	„	„	„	„	„	32,3	28,38	31,14	200,13		0,13	100,06
7	724	18	15	10	15	10	16,3	14,16	15,60	100,09	100,0	0,09	100,09
8	„	„	„	„	„	„	16,3	14,16	15,60	100,09		0,09	100,09
9	„	„	„	7,5	„	„	20,8	18,19	11,57	74,67	75,0	0,33	90,56
10	„	„	„	„	„	„	20,7	18,1	11,66	75,23		0,23	100,3
11	„	„	„	5,0	„	„	25,2	22,04	7,72	49,81	50,0	0,19	99,61
12	„	„	„	„	„	„	25,1	21,95	7,81	50,37		0,37	100,7
13	„	„	„	2,5	„	„	29,6	25,88	3,88	24,968	25,0	0,032	99,9
14	„	„	„	„	„	„	29,6	25,88	3,88	24,968		0,032	99,9
15	„	„	„	2,0	„	„	30,5	26,69	3,07	19,88	20,0	0,12	99,4
16	„	„	„	„	„	„	30,4	26,60	3,15	20,44		0,44	102,2
17	„	„	„	1,0	„	„	32,2	28,20	1,56	10,27	10,0	0,27	102,7
18	„	„	„	„	„	„	32,3	28,28	1,48	9,705		0,295	97,05

zur Oxydation zwei Molecüle Ferridcyankalium, respective 2 Atome Sauerstoff. 288,46 *mg* Antimonoxyd entsprechen demnach 31,92 *mg* = 22,336 *cc* Sauerstoff, 1 *cc* Sauerstoff also 12,91457 *mg* Antimonoxyd. Die Berechnung der angewandten Substanz ist ebenso wie beim Arsen, indem ich die gefundenen und reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff von der Menge Sauerstoff abziehe, den die angewandte Ferridcyankaliumlösung mit Wasserstoffsuperoxyd entwickeln würde. Die Hälfte dieser gefundenen Zahl ist zur Oxydation des Antimonoxydes gebraucht und erhalte ich durch Multiplication derselben mit dem Coëfficienten = 12,91457 *mg* die angewandte Menge Antimonoxyd. Will ich das Antimonmetall berechnen, so muss ich nach der Gleichung 22,336 : 240,58 = 1 : x, 1 *cc* Sauerstoff

= 10,771 Antimon, die betreffende Zahl statt mit 12,91457 mit 10,771 multipliciren.

Ich benutzte zu den in der Tabelle auf voriger Seite zusammengestellten Bestimmungen eine Lösung, welche im Liter 23,012 reinsten Brechweinstein enthielt, welche also einer 1 procentigen Antimonoxydlösung entsprach; es sei noch bemerkt, dass das Atomgewicht des Antimons zu 120,29 angenommen wurde und nicht, wie von Meyer und Seubert angegeben, zu 119,6. Im übrigen gelten in Bezug auf die Ausführung alle die für Arsentrioxyd gemachten Angaben.

Auch hier habe ich, wie beim Arsentrioxyd, eine auf Seite 40 und 41 abgedruckte Tabelle zur einfacheren Berechnung des Antimonoxyds ausgearbeitet, und ist die Handhabung derselben genau wie bei der vorigen. Es dürfte hiernach kaum eine einfachere quantitative Bestimmung von zum Beispiel Brechweinstein geben, und bemerke ich hier gleich, dass 0,1 Antimonoxyd 0,2315 Brechweinstein entsprechen; der für diesen geltende Coëfficient, mit dem man die verbrauchten Cubikcentimeter Sauerstoff multipliciren müsste, wäre demnach = 0,0297188.

d. Gasvolumetrische Bestimmung von Arsen- und Antimontrisulfid.

Bei der quantitativen Bestimmnng des Arsens und Antimons als Trisulfid ist bekanntlich das Auswaschen und die völlige Entfernung des eventuell mitgefallenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol sehr beschwerlich und langwierig; um dies zu vermeiden, versuchte ich das Arsentrisulfid auf dieselbe Weise wie die arsenige Säure zu bestimmen. Ich fällte 0,1 *g* Arsentrioxyd in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, sammelte das gefällte Arsentrisulfid auf einem Filter, wusch mit Wasser aus und löste hierauf in heissem kohlensaurem oder ätzendem Alkali auf, um dann das Arsentrisulfid mit überschüssigem rothem Blutlaugensalz zu sulfarsensaurem und arsensaurem Alkali zu oxydiren und wie bei der arsenigen Säure zu bestimmen. Die Versuche scheiterten aber daran, dass auch hier geringe Spuren Schwefel die Resultate beeinträchtigten und ungenau machten, wie dies auch bei der Jodtitrirung der Fall ist. Würde man den Schwefel durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff erst entfernen, so würde dadurch die Absicht, durch Vermeidung des Auswaschens mit Schwefelkohlenstoff die Arsentrisulfid-Bestimmung zu vereinfachen, nicht erreicht und dadurch der praktische Nutzen einer solchen Methode aufgehoben werden. Es wird angegeben, dass beim Behandeln des frisch gefällten Arsentrisulfids

Tabelle zur gasvolumetrisch

Gewichte der einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechenden Menge Antimo
stand zwischen 700—770 *mm* und bei ei

Werthe v

Man bringe von dem Barometerstand, wenn bei einer Temperatur von 10—12°
(Zur Reduction der Ba

Barometerstand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° (
700	5,663	5,638	5,612	5,587	5,562	5,536	5,510	5,48
702	5,679	5,654	5,629	5,604	5,578	5,552	5,526	5,50
704	5,695	5,670	5,645	5,620	5,594	5,568	5,542	5,51
706	5,712	5,687	5,661	5,636	5,610	5,584	5,558	5,53
708	7,728	5,703	5,677	5,652	5,626	5,600	5,575	5,54
710	5,744	5,719	5,693	5,668	5,643	5,617	5,591	5,56
712	5,761	5,736	5,710	5,684	5,659	5,633	5,607	5,58
714	5,777	5,752	5,726	5,700	5,675	5,649	5,623	5,59
716	5,794	5,768	5,743	5,716	5,691	5,665	5,639	5,61
718	5,810	5,784	5,759	5,733	5,707	5,681	5,655	5,62
720	5,826	5,801	5,775	5,750	5,723	5,697	5,671	5,64
722	5,843	5,817	5,791	5,766	5,739	5,714	5,687	5,66
724	5,859	5,833	5,808	5,782	5,755	5,730	5,703	5,67
726	5,875	5,849	5,824	5,798	5,772	5,746	5,719	5,69
728	5,892	5,866	5,840	5,814	5,788	5,762	5,735	5,70
730	5,908	5,882	5,857	5,830	5,804	5,778	5,751	5,72
732	5,925	5,899	5,873	5,847	5,820	5,794	5,767	5,74
734	5,941	5,915	5,889	5,863	5,836	5,810	5,783	5,75
736	5,957	5,932	5,905	5,879	5,852	5,826	5,799	5,77
738	5,974	5,948	5,921	5,895	5,869	5,842	5,815	5,78
740	5,990	5,964	5,938	5,912	5,885	5,858	5,831	5,80
742	6,007	5,981	5,954	5,928	5,901	5,874	5,847	5,82
744	6,023	5,997	5,970	5,944	5,917	5,890	5,863	5,8
746	6,039	6,014	5,987	5,960	5,933	5,907	5,879	5,85
748	6,056	6,030	6,003	5,976	5,949	5,923	5,895	5,86
750	6,072	6,046	6,019	5,993	5,965	5,939	5,911	5,88
752	6,089	6,062	6,036	6,009	5,982	5,955	5,927	5,90
754	6,105	6,079	6,052	6,025	5,998	5,971	5,943	5,91
756	6,122	6,095	6,068	6,041	6,014	5,987	5,959	5,93
758	6,138	6,111	6,084	6,057	6,030	6,003	5,976	5,94
760	6,154	6,128	6,101	6,074	6,046	6,019	5,992	5,96
762	6,171	6,144	6,117	6,090	6,062	6,035	6,008	5,98
764	6,187	6,160	6,133	6,106	6,079	6,051	6,024	5,99
766	6,204	6,176	6,149	6,122	6,095	6,067	6,040	6,01
768	6,220	6,193	6,166	6,139	6,111	6,083	6,056	6,02
770	6,236	6,209	6,182	6,155	6,127	6,100	6,072	6,04

Bestimmung von Antimonoxyd.

oxyd in Milligrammen, falls das Volumen Sauerstoff bei einem Barometer-
Temperatur zwischen 10—25° C. abgelesen wurde.

$$\frac{b - w . 5{,}385}{760 . (1 + 0{,}00366\, t)} .$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° C. 2 *mm*, bei 20—25° C. 3 *mm* in Abzug.
meterablesung auf 0° C.)

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand
5,458	5,431	5,404	5,377	5,351	5,323	5,295	5,266	700
5,474	5,447	5,420	5,393	5,366	5,338	5,310	5,281	702
5,490	5,463	5,436	5,409	5,382	5,353	5,326	5,297	704
5,506	5,479	5,452	5,425	5,897	5,369	5,341	5,313	706
5,522	5,495	5,468	5,441	5,413	5,385	5,357	5,328	708
5,537	5,510	5,483	5,456	5,429	5,401	5,373	5,344	710
5,558	5,526	5,499	5,472	5,444	5,416	5,388	5,360	712
5,569	5,542	5,515	5,488	5,460	5,432	5,404	5,375	714
5,585	5,558	5,531	5,503	5,476	5,448	5,419	5,390	716
5,601	5,574	5,547	5,519	5,491	5,463	5,435	5,406	718
5,617	5,590	5,563	5,535	5,507	5,479	5,451	5,421	720
5,633	5,606	5,578	5,551	5,623	5,495	5,466	5,437	722
5,649	5,622	5,594	5,567	5,539	5,510	5,482	5,453	724
5,665	5,638	5,610	5,583	5,554	5,526	5,497	5,469	726
5,681	5,654	5,626	5,599	5,570	5,541	5,513	5,484	728
5,697	5,669	5,642	5,614	5,586	5,557	5,529	5,500	730
5,713	5,685	5,658	5,630	5,602	5,573	5,544	5,515	732
5,729	5,701	5,673	5,646	5,618	5,589	5,560	5,531	734
5,745	5,717	5,689	5,662	5,633	5,605	5,576	5,546	736
5,761	5,733	5,705	5,677	5,649	5,620	5,591	5,561	738
5,777	5,749	5,721	5,693	5,665	5,636	5,607	5,577	740
5,792	5,765	5,737	5,709	5,680	5,651	5,623	5,592	742
5,808	5,781	5,753	5,724	5,696	5,667	5,638	5,608	744
5,824	5,796	5,769	5,740	5,712	5,683	5,654	5,624	746
5,840	5,812	5,784	5,756	5,727	5,699	5,669	5,640	748
5,856	5,828	5,800	5,772	5,743	5,714	5,685	5,655	750
5,872	5,844	5,816	5,788	5,759	5,730	5,701	5,671	752
5,888	5,860	5,832	5,804	5,774	5,745	5,716	5,686	754
5,904	5,876	5,848	5,819	5,790	5,761	5,732	5,702	756
5,920	5,892	5,864	5,835	5,806	5,777	5,747	5,718	758
5,936	5,907	5,880	5,851	5,822	5,793	5,763	5,733	760
5,952	5,923	5,895	5,867	5,838	5,808	5,779	5,749	762
5,968	5,939	5,911	5,882	5,853	5,824	5,794	5,764	764
5,984	5,955	5,927	5,898	5,869	5,840	5,810	5,780	766
6,000	5,971	5,943	5,914	5,884	5,855	5,825	5,795	768
6,016	5,987	5,959	5,930	5,900	5,871	5,841	5,811	770

mit basisch salpetersaurem Wismuth dasselbe in Arsentrioxyd übergeführt werde; es stellte sich jedoch bei verschiedenen hierüber gemachten Versuchen heraus, dass ein Theil des Arsentrioxyds hierbei zu Pentoxyd oxydirt wird, und gaben daher die gasvolumetrischen Bestimmungen des in Arsentrioxyd übergeführten Arsentrisulfids keine genauen Resultate.

Anders verhält es sich mit dem Antimontrisulfid. Dieses hat den Vorzug, in concentrirter heisser Salzsäure zu Antimonchlorid löslich zu sein, sämmtlicher Schwefelwasserstoff geht beim Erhitzen fort, und etwaiger Schwefel bleibt ungelöst zurück. Ich stellte nun hiermit ausreichende Versuche an, indem ich eine bestimmte Menge einer schwach salzsauren 1procentigen Antimonoxydlösung mit Schwefelwasserstoff behandelte, das ausgefällte Antimontrisulfid auf einem Filter sammelte und in heisser Salzsäure löste. Diese Lösung erhitzte ich bis zum Sieden, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, filtrirte und behandelte das stark alkalisch gemachte Filtrat wie die Antimonoxydlösung, indem ich es mit einer bekannten Menge Ferridcyankalium versetzte und den Ueberschuss von Ferridcyankalium auf gasvolumetrische Weise bestimmte. Aus der zur Oxydation gebrauchten Menge Sauerstoff erhielt ich die angewandte Menge Antimonoxyd.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Bestimmung des Antimontrisulfids

unter Anwendung einer 1procentigen Antimonoxydlösung, die nach dem obigen Verfahren behandelt wurde.

Versuch	Barometerstand mm	Temperatur 0 C.	Tension	Angewandte Menge Antimonoxydlösung cc	Angew. Menge Ferridcyankaliumlösung 15 cc = 29,76 cc O cc	Gefundene cc Sauerstoff	Reducirte cc Sauerstoff	Zur Oxydation gebrauchte cc Sauerstoff	Entspricht Antimonoxyd mg	Angewandte Menge Antimonoxyd mg	Differenz mg	Gefundene % Antimonoxyd
1	716	16	14	50,0	45,0	13,9	11,96	77,32	499,244	500,0	0,756	99,85
2	„	„	„	„	„	13,7	11,76	77,52	500,354		0,354	100,07
3	„	„	„	30	30,0	15,1	12,99	46,53	300,404	300,0	0,404	100,13
4	„	„	„	„	„	15,2	13,07	46,45	299,849		0,151	99,95
5	„	„	„	20	30,0	33,1	28,47	31,05	200,353	200,0	0,353	100,18
6	„	„	„	„	„	33,2	28,56	30,96	199,796		0,204	99.9
7	„	„	„	10	15,0	16,4	14,31	15,45	99.7	100,0	0,3	99,7
8	„	„	„	„	„	16,3	14,23	15,53	100,2		0,2	100,2
9	„	„	„	5	15	25,2	21,99	7,77	50,078	50,0	0,078	100,15
10	„	„	„	„	„	25,3	22,08	7,68	49,636		0,364	99,3

Aus den in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Versuchen folgt, dass sich das Antimontrisulfid eben so genau wie das Oxyd gasvolumetrisch bestimmen lässt, wie dies auch für die Jodmethode bereits bekannt ist. Das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und nachher Alkohol fällt ganz fort; die Berechnung ist ganz wie beim Antimontrioxyd und ist die hierfür angefertigte Tabelle (Seite 40 und 41) auch für Antimontrisulfid zu benutzen.

Saures weinsaures Kalium als Urtitersubstanz für die Acidimetrie und Alkalimetrie.

Von

Prof. Dr. **Arthur Bornträger** in Portici.

Einleitung.

Bekanntlich nennt man »Normallaugen« solche Flüssigkeiten, welche, in Grammen ausgedrückt, in 1000 *cc* genau das Molecül einer einsäurigen Base (56 *g* KOH, 40 *g* NaOH, 35 *g* $NH_4 . OH$), $^1/_2$ Molecül einer zweisäurigen Base u. s. w. enthalten. Mit anderen Worten, ein Liter Normallauge neutralisirt, in Grammen ausgedrückt, genau ein Molecül einer einbasischen Säure, zum Beispiel 36,5 *g* Salzsäure (HCl), 63 *g* Salpetersäure (HNO_3), 60 *g* Essigsäure ($C_2H_4O_2$) u. s. w., beziehungsweise $^1/_2$ Molecül einer zweibasischen Säure, zum Beispiel 49 *g* Schwefelsäure (H_2SO_4), 45 *g* Oxalsäure ($C_2H_2O_4$), respective 63 *g* krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$), 75 *g* Weinsäure ($C_4H_6O_6$) u. s. w., respective $^1/_3$ Molecül einer dreibasischen Säure, zum Beispiel 32,67 *g* Phosphorsäure (H_3PO_4), 64 *g* Citronensäure ($C_6H_8O_7$), respective 70 *g* krystallisirte Citronensäure ($C_6H_8O_7 + H_2O$) u. s. w.

Die »Normalsäuren« enthalten, ebenfalls in Grammen ausgedrückt, in einem Liter ein Molecül einer einbasischen, $^1/_2$ Molecül einer zweibasischen, $^1/_3$ Molecül einer dreibasischen Säure u. s. w. Gleiche Volumina der beiden Arten von Normallösungen müssen sich daher gegenseitig genau neutralisiren. Durch entsprechende Verdünnung der Normalflüssigkeiten oder auch durch directe Herstellung erhält man ferner $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ Normallösungen u. s. w. Sofern die Normalflüssigkeiten nicht darstellbar sind, wie beim Calciumhydrat, wegen seiner zu geringen Löslichkeit in Wasser, werden die verdünnteren Lösungen natür-

lich direct hergestellt. Von Calciumhydrat lassen sich überhaupt nur solche Lösungen bereiten, die höchstens $^1/_{30}$ normal sind, während $^1/_5$ Normalbaryumhydratlösung darstellbar ist, nicht aber die Normallösnng.

Die gebräuchlichen normalen und die verdünnteren Laugen werden mit den Hydraten von Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium bereitet. Die am häufigsten angewandten Normalsäuren enthalten Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure oder Salpetersäure. Andere Säuren werden wegen ihrer Veränderlichkeit in gelöstem Zustande oder aus anderen Gründen nicht oder kaum angewandt.

Ohne nun auf die bekannten Darstellungsweisen der Normallaugen und Normalsäuren, respective der verdünnteren Flüssigkeiten, einzugehen, will ich hier nur von der Controle ihres richtigen Titers handeln. Die einfachste Art der Ausführung dieser Prüfung besteht natürlich darin, dass man die Laugen mit einer als richtig erkannten Normalsäure und die Säuren mit einer richtigen Normallauge titrirt. Dies Verfahren lässt sich aber häufig nicht anwenden, und zwar aus mehrfachen Gründen. Es kann beispielsweise vorkommen, dass gleichzeitig über die Richtigkeit der sämmtlichen Normalsäuren und der Laugen Ungewissheit herrscht, sei es nun, weil beide Arten von Flüssigkeiten längere Zeit nicht geprüft worden waren, sei es, weil dieselben zur gleichen Zeit neu hergestellt worden sind, oder endlich, weil die Normalflüssigkeiten von einem anderen Chemiker bereitet wurden, auf dessen Angaben man sich natürlich nicht blind verlassen darf. Wer mit Anderen in einem und demselben Laboratorium arbeitet oder aus sonstigen Gründen von Anderen dargestellte Normallösungen benutzt, wer ein neues Laboratorium einrichtet oder ein bereits bestehendes übernimmt u. s. w., muss ein Mittel an der Hand haben, um schnell, selbstständig und direct die Genauigkeit der Normalsäuren oder Normallaugen mit voller Schärfe prüfen zu können. Die zu einer solchen Controle vorgeschlagenen Methoden sind nun mannigfacher Art und Natur.

I. Untersuchung der Normalsäuren und Normallaugen auf nicht acidimetrischem, respective alkalimetrischem Wege.

Ich will hier zunächst von denjenigen Prüfungsmethoden sprechen, bei welchen man den Gehalt der Flüssigkeiten in Grammen der chemisch reinen Säure oder Base auf nicht acidimetrischem, resp. alkalimetrischem Wege festzustellen sucht. Dabei ist selbstredend vorauszusetzen, dass sich in den betreffenden Lösungen ausser derjenigen Säure oder Base,

welche sie enthalten sollen, keine anderen freien Säuren oder Basen oder ähnlich wirkenden Substanzen vorfinden, dass also jene Lösungen mit chemisch reinen Präparaten hergestellt wurden, oder wenigstens mit solchen, deren Verunreinigungen, wie zum Beispiel die Carbonate[1]) in den Alkalilaugen, keinen Einfluss auf die Prüfungsmethode und auf die sachgemässe praktische Anwendung der Flüssigkeiten ausüben können.

1. Controle der Normalsäuren auf nicht acidimetrischem Wege.

Handelt es sich beispielsweise um die Untersuchung einer angeblichen oder vermeintlichen Normalsalzsäure, welche völlig frei sein muss von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Salpetersäure, Eisenchloriden, Chlorarsen, Chlornatrium, anderen Chloriden, freiem Chlor u. s. w., so genügt die Bestimmung ihres Chlorgehaltes auf gewichts- oder maassanalytischem Wege mit Hülfe von Silbernitrat nach bekannten Methoden, um den Gehalt an HCl zu erfahren.

Ebenso lässt sich Normalschwefelsäure, wenn sie frei von schwefliger Säure, salpetriger Säure, Salzsäure, Salpetersäure, Sulfaten u. s. w. ist, durch Ausfällen mit Chlorbaryum und Wägen des Baryumsulfats oder durch Titriren mit Chlorbaryumlösung, nach Wildenstein's Methode, auf ihre Richtigkeit prüfen.

Normaloxalsäure, welche frei von Oxalaten, Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. sein muss, kann durch Fällen ihres Kalksalzes aus ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung mit reinem Chlorcalcium, zweckentsprechendes Glühen des Niederschlages und Wägen des Aetzkalks oder kohlensauren Calciums, respective des später aus diesen in bekannter Weise erhaltenen schwefelsauren Calciums mit Schärfe controlirt werden. Man könnte auch in der Lösung den wahren Gehalt an Oxalsäure mit einer titrirten Auflösung von Kaliumpermanganat feststellen. In diesem Falle würde die Gegenwart von Thonerde unschädlich sein.

Um Normalsalpetersäure auf ihre Richtigkeit in nicht acidimetrischer Weise zu untersuchen, falls jene frei von Schwefelsäure, Salz-

[1]) Ich setze in dieser Abhandlung stets voraus, dass man die Titrirungen unter solchen Umständen vornehme, in welchen die Gegenwart von Kohlensäure die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflusst, sei es nun, dass in der Siedehitze gearbeitet wird oder dass ein besonderer Indicator (in der Kälte) zur Anwendung gelangt.



säure, salpetriger Säure, Nitraten, Sulfaten, Eisen u. s. w. ist, könnte man ein gemessenes Volum derselben mit einem Alkali oder Erdalkali, respective deren Carbonaten genau neutralisiren, die eventuell filtrirte Flüssigkeit verdampfen und den Rückstand mit einer gewogenen Menge Quarzpulver ganz schwach glühen, um dann aus dem Gewichte des hinterbleibenden Oxyds die entsprechende Menge Salpetersäure zu berechnen. Es liesse sich die indirecte Controle auch der Art ausführen, dass man die Säure mit Calcium- oder Baryumhydrat, respective den Carbonaten genau neutralisirte und in den, eventuell filtrirten, Flüssigkeiten nach bekannten Methoden das Calcium oder Baryum bestimmte. Bei der ersteren dieser Prüfungsmethoden müssten die anzuwendenden Hydrate oder Carbonate frei von den Hydraten und Carbonaten fremder Metalle und von löslichen Salzen sein, bei der zweiten Prüfungsart frei von Hydraten und Carbonaten fremder Metalle und von löslichen Salzen der Metalle der Erdalkaligruppe (ausser den Salzen von Magnesium). Auf directem Wege kann ferner der Gehalt an Salpetersäure, nach der bekannten Behandlung mit Eisenoxydulsalzen, entweder durch Messen des Volums des entwickelten Stickoxydgases oder durch Bestimmung des gebildeten Eisenoxyds oder indirect durch Feststellung der Menge des nicht oxydirten Eisenoxyduls ermittelt werden. Ausserdem liesse sich die Bestimmung der Salpetersäure auch durch Reduction zu Ammoniak in alkalischer Lösung mit Eisen, Zink, Aluminium u. s. w. und Fällen des salzsauer gemachten Destillates nach bekannter Methode mit Platinchlorid ausführen. Endlich könnte man die Salpetersäure mit kohlensaurem Strontium (frei von den Hydraten und Carbonaten anderer Metalle, sowie von in Alkohol-Aether unlöslichen, aber in Wasser löslichen Salzen) neutralisiren, das Filtrat zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit einem Gemische gleicher Volumina Alkohol und Aether ausziehen und das ungelöst Bleibende entweder nach dem Glühen mit Quarzsand wägen (SrO) oder darin das Strontium als Sulfat u. s. w. bestimmen.

2. Controle der normalen und der verdünnteren Laugen auf nicht alkalimetrischem Wege.

Was die Prüfung des Titers der Laugen unter Ausschluss der Anwendung von Säuren oder sauer reagirenden Substanzen anbelangt, so gelingt dieselbe bei klaren Lösungen von Kalium- und Ammoniumhydrat, falls diese frei von ihren Salzen und von anderen Basen sind, durch Ansäuern mit Salzsäure, Fällen nach bekannter Methode mit

Platinchlorid u. s. w. In gleicher Weise kann man mit den Lösungen der Carbonate dieser Basen verfahren. Ein Gehalt jener Aetzlaugen an Carbonaten würde natürlicherweise ohne Einfluss auf das Resultat dieser Untersuchungsweise bleiben.

Völlig klare Natronlauge, welche ausser Natriumcarbonat keine löslichen Salze (von Natrium, Kalium, Calcium, Baryum u. s. w.), sowie keine fremden, in ihr löslichen Hydrate (von Kalium, Calcium, Baryum, Aluminium u. s. w.) enthalten dürfte, könnte man in der Weise auf ihren richtigen Gehalt prüfen, dass man sie nach dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure verdampfte, die Rückstände in zweckentsprechender Weise schwach glühte — unter Zusatz von kohlensaurem Ammonium, sofern Schwefelsäure angewandt worden war — und aus deren Gewichten die Menge des in Form von $NaOH$, respective auch von Na_2CO_3, vorhanden gewesenen Natriums ableitete. Das Gleiche würde für Lösungen von kohlensaurem Natrium gelten, welche frei von Kaliumverbindungen, anderen Natriumsalzen, Kieselsäure u. s. w. sein müssten. Anstatt jene geglühten Rückstände zu wägen, könnte man auch darin das Chlor oder die Schwefelsäure bestimmen, um alsdann die entsprechende Menge Natriumhydrat zu berechnen. In diesem Falle würde ein Gehalt der Natronlauge oder der Carbonatlösung an Kaliumverbindungen oder Natriumsalzen (ausser den Haloidsalzen, beziehungsweise Sulfaten, sowie Salzen mit flüchtiger Säure) nichts zu bedeuten haben.

Im Baryt- oder Kalkwasser, sofern die Lösungen klar sind, liessen sich die Gehalte an Aetzbaryt oder Aetzkalk durch Fällen als Sulfat, respective Oxalat u. s. w., bestimmen. Beide Lösungen müssten frei von Aetzalkalien und Strontiumhydrat sein, keine löslichen Baryum-, Strontium- oder Calciumsalze, sowie das Barytwasser kein Calciumhydrat und das Kalkwasser kein Baryumhydrat enthalten u. s. w.

II. Controle der Säuren und Laugen von bekanntem Gehalte auf acidimetrischem, respective alkalimetrischem Wege.

Bekanntlich kommt es bei Anwendung der sogenannten Normalsäuren und Normallaugen für die Alkalimetrie und Acidimetrie in der Regel gar nicht darauf an, ob jene Flüssigkeiten geringe Mengen einer fremden Säure oder Base, neutrale Salze der Alkalien oder Erdalkalien, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure u. s. w. enthalten, oder andere Körper, welche, in ähnlicher Weise wie die angeführten, entweder im gleichen Sinne wirken wie der Hauptbestandtheil der Titerflüssigkeit

oder völlig unwirksam bleiben oder bei Erreichung des Neutralitätspunktes abgeschieden und dadurch unthätig werden. Das, was man von jenen Lösungen verlangt, ist vielmehr, dass je ein Liter derselben genau ein Molecül einer einsäurigen Base, respective einbasischen Säure, in Grammen ausgedrückt, sättige. Es kommt, mit anderen Worten, fast immer einzig und allein auf die Acidität der Säuren und auf die Alkalinität der Laugen an und nur ausnahmsweise auf die absolute Reinheit der zu ihrer Herstellung angewandten Materialien.

Um die Acidität, respective die Alkalinität, von Titerflüssigkeiten rasch und mit Schärfe feststellen zu können, müssen chemisch reine Substanzen von constanten Eigenschaften zur Verfügung stehen, welche sich leicht beschaffen lassen. Solche Körper kann man Urtitersubstanzen für die Acidimetrie und Alkalimetrie nennen, respective für die Acidimetrie oder Alkalimetrie, je nachdem man mit ihrer Hülfe sowohl die Säuren als die Laugen, respective nur eine dieser beiden Klassen von Titerflüssigkeiten, auf ihre Richtigkeit prüfen kann, um dann im letzteren Falle die Laugen auf die controlirten Säuren oder umgekehrt einzustellen. Von Substanzen, mit deren Hülfe man den letzteren dieser beiden Zwecke erreichen kann, also die ausschliessliche Controle entweder der Säuren oder der Laugen, nicht aber gleichzeitig beider Arten von Flüssigkeiten, sind mehrere vorgeschlagen worden, welche grossentheils noch jetzt in Gebrauch sind und von welchen ich die wichtigsten, mir bekannt gewordenen hier kurz besprechen will.

1. Acidimetrische Controle der normalen und der verdünnteren Säuren.

Zur Prüfung der Richtigkeit irgend einer Normalsäure dient noch heute am häufigsten das reine, wasserfreie, kohlensaure Natrium. Sein Gebrauch wurde von Gay Lussac[1]) eingeführt. Zur Darstellung des Präparats kann man entweder von der krystallisirten oder calcinirten Soda oder besser vom Natriumbicarbonat ausgehen, welche Substanzen die Fabriken chemischer Producte für Laboratoriumszwecke liefern. Diese Producte können als Verunreinigungen in erster Linie schwefelsaures Natrium oder Kochsalz enthalten. Um völlig wasserfreies kohlensaures

[1]) Vergl. Mohr's Titrirmethoden, 5. Aufl., S. 72; 6. Aufl., bearbeitet von A. Classen, S. 76.

Natrium aus der Krystallsoda zu erhalten, lässt man diese zunächst an der Luft verwittern, um sie dann im Trockenschranke zu erhitzen und schliesslich mässig stark zu glühen (Mohr). Auch die calcinirte Soda ist vor der Anwendung schwach zu glühen, und ebenso das Natriumbicarbonat. Das Product muss vollständig löslich und ausserdem frei von Verunreinigungen sein: es ist namentlich auf Sulfate, Chloride, Silicate, sowie Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Aluminiumsalze sehr sorgfältig zu untersuchen. Eine Soda, welche diese Körper enthalten sollte, ist wiederholt umzukrystallisiren, gut zu waschen und dann in obiger Weise zu trocknen. Von der reinen wasserfreien Soda werden nach Mohr 53 *g* ($^1/_2$ Molecül) abgewogen, in Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf ein Liter verdünnt. Diese Lösung kann als Ausgangspunkt für die Acidimetrie und Alkalimetrie dienen, an Stelle der ebenfalls von Mohr vorgeschlagenen Normallösung von Oxalsäure. Behufs der Controle von Normalsäuren ist von jenem wasserfreien kohlensauren Natrium für jeden Versuch eine bestimmte Menge abzuwägen.

Gegen die Anwendung der wasserfreien Soda als Urtitersubstanz ist immerhin zu erinnern, dass dies Salz nicht ganz leicht rein zu erhalten ist und dass es ziemlich leicht Wasser anzieht. Dies haben Mohr, Gabba[1]) und in neuerer Zeit auch Hart und Croasdale[2]) hervorgehoben.

Anstatt nach Mohr eine Sodalösung von Normalgehalt herzustellen, kann man auch eine solche von kohlensaurem Kalium bereiten. Zu diesem Zwecke werden 188,13 *g* Kaliumbitartrat, welches letztere man leicht rein und von constanter Zusammensetzung erhalten kann, schwach geglüht; sodann wird die verkohlte Masse mit Wasser völlig ausgelaugt und die Lösung auf ein Liter gebracht (Gabba[1]). Die Flüssigkeit enthält 69 *g* ($^1/_2$ Molecül) wasserfreies kohlensaures Kalium.

Eine äusserst angezeigte Urtitersubstanz zur Controle von Salpeter- oder Salzsäure, nicht aber von Schwefel- oder Oxalsäure, ist der farblose isländische Kalkspath (Doppelspath), den man leicht völlig rein haben kann. Derselbe wird bei 100° getrocknet.[3]) Das Product ist kaum hygroskopisch, es lässt sich daher leicht unverändert aufbewahren und abwägen.

---

[1]) Analisi chimica generale ed applicata I (1880) 335.

[2]) Chemical News 63, 93.

[3]) Fresenius, quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 258 (1879).

Als ich einmal zufällig vor mehreren Jahren weder chemisch reine Soda noch Kalkspath zur Verfügung hatte, habe ich mir in anderer Weise geholfen, um eine Normalsalzsäure mit Schärfe acidimetrisch zu prüfen. Ich stellte sowohl reines oxalsaures als reines weinsaures Calcium dar, indem ich von einer neutralen Chlorcalciumlösung ausging, welche keine fremden Erdalkalimetalle enthielt, sowie frei von Thonerde, Eisen u. s. w. war. Dieselbe wurde einerseits in essigsaurer Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammonium und andererseits in neutraler Flüssigkeit mit einer Lösung von Seignettesalz gefällt. Die Niederschläge wurden vollständig ausgewaschen und getrocknet. Behufs der Controle der Normalsalzsäure wurden gewisse Mengen einmal vom oxalsauren und einmal vom weinsauren Calcium, welche Salze frei von Thonerde, Eisen, Chlor, Kieselsäure, Schwefelsäure u. s. w. waren, in einem Platintiegel zunächst schwach und zuletzt heftig geglüht, die im Exsiccator erkalteten Rückstände von Aetzkalk genau gewogen und dann zur acidimetrischen Controle der Normalsalzsäure verwendet. Beide Präparate gaben genau die gleichen Resultate. Ich empfehle diese Methode keineswegs zur allgemeinen Anwendung, da sie zwar vollständig einwurfsfrei, aber zu umständlich ist. Uebrigens hatte schon Sutton [1]) vorgeschlagen, zur Titerstellung von Normal-Salpeter- oder -Salzsäure, in Ermangelung von Kalkspath, reine Chlorcalciumlösung in der Siedehitze mit kohlensaurem Ammonium zu fällen, den gewaschenen und getrockneten Niederschlag schwach zu glühen und abgewogene Mengen des so bereiteten kohlensauren Calciums, welches in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, anzuwenden.

2. Alkalimetrische Controle der normalen und der verdünnteren Laugen.

Zur Prüfung des richtigen Titers der Normallaugen ist von Mohr die Oxalsäure vorgeschlagen worden und dient dieselbe auch heute noch vielfach zu diesem Zwecke. Mohr wandte die krystallisirte Säure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) an. Um dieselbe aus der Handelswaare völlig rein zu erhalten, soll man die letztere mehrmals umkrystallisiren, indem man beim Auflösen jedesmal die schwerer löslichen Antheile verwirft. Das Product muss völlig frei vom Calcium- und Kaliumsalz, Sulfaten, freier Schwefelsäure u. s. w. sein und ohne Rückstand sublimiren. Es wird

[1]) Volumetric Analysis, fourth edition (1882), S. 37.

zufolge Mohr nach dem Abtropfenlassen des Waschwassers an der Luft auf Filtrirpapier getrocknet. Mohr rühmt an dem so getrockneten Präparate die Unveränderlichkeit, sowie den Mangel an Hygroskopicität, so dass man es leicht und genau abwägen könne.

Reischauer[1]) erhielt nach dieser Vorschrift eine Säure, die zwar ärmer an Kalisalz, aber doch noch nicht völlig rein war. Habedanck[2]) schlug vor, die Handelswaare unvollständig in heissem absolutem Alkohol zu lösen und das Filtrat zur Krystallisation hinzustellen. Die erhaltenen Krystalle werden aus heissem Wasser umkrystallisirt. F. Stolba[3]) krystallisirt die Oxalsäure des Handels aus 10—15procentiger siedender Salzsäure um, indem er unter fortdauerndem Umrühren schnell erkalten lässt, wäscht das Krystallpulver unter Absaugen mit kaltem Wasser und krystallisirt es sodann aus heissem Wasser um, indem er beim Erkalten wiederum umrührt.

Erdmann hat vorgeschlagen, die krystallisirte Säure bei 100° zu trocknen und den Rückstand ($C_2 H_2 O_4$) zu Controlzwecken zu verwerthen. Mohr findet diese Abänderung unnöthig, da die krystallisirte Säure sich leicht unverändert aufbewahren lasse. R. Fresenius[4]) bemerkt dagegen, dass die krystallisirte Oxalsäure an trockener Luft schon bei 20° C. zur Verwitterung Neigung zeigt. Sutton zieht die Anwendung der bei 100° getrockneten Oxalsäure, als genauer, derjenigen der krystallisirten Säure vor, da letztere schwer völlig trocken und gleichzeitig gänzlich unverwittert zu erhalten sei.

Es ist ferner angerathen worden, ich erinnere mich nicht mehr genau von wem zuerst, die Oxalsäure des Handels der Sublimation zu unterwerfen, um reine Oxalsäure zu erhalten. Man trocknet zu diesem Endzwecke die Handelswaare zunächst vollständig bei 60—70° C. und sublimirt sie alsdann vorsichtig. Das Product hat die Zusammensetzung $C_2 H_2 O_4$ (vergl. Gabba, loc. cit. pag. 337). Ich selbst würde, sofern ich überhaupt Oxalsäure zur Titerstellung von Laugen benutzen sollte, die sublimirte Säure der nur umkrystallisirten vorziehen und jedenfalls beide erst nach dem Trocknen bei 100° verwenden.

Weiter gab Mohr an, dass die Oxalsäure auch in Lösungen sich nicht verändere, z. B. nicht schimmele, aber doch vor dem Lichte ge-

[1]) Diese Zeitschrift **2**, 426 (1863).
[2]) Daselbst **11**, 282, (1872).
[3]) Daselbst **13**, 50 (1874).
[4]) Quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I, S. 131.

schützt aufzubewahren sei, namentlich wenn die Lösungen nur $^1/_{10}$normal oder noch verdünnter sind.

Nach R. Fresenius lassen sich nur die Normaloxalsäurelösungen am zerstreuten Tageslichte unverändert aufbewahren, während die verdünnteren sich allmählich zersetzen (Bizio[1]). Gegen diese Zersetzung schützt nach Neubauer[2]) vollkommen ein halbstündiges Erhitzen der Lösungen in verschlossenen Flaschen auf 60—70° C. ($^1/_{10}$Normaloxalsäurelösung).

Die Vorsichtsmaassregeln, welche man nach Vorstehendem beim Aufbewahren von Oxalsäurelösungen beobachten muss, sollten nach meiner Meinung dahin führen, den Gebrauch dieser Flüssigkeiten überhaupt zu verlassen, zumal man ja mit Normalschwefelsäure ebenfalls zum Ziele gelangt. Allerdings bietet die Oxalsäure den Vortheil, behufs Darstellung der Normallösung ohne Weiteres abgewogen werden zu können, sofern sie völlig rein und von richtigem Wassergehalte ist. Die Normalschwefelsäure muss dagegen erst acidimetrisch geprüft werden. Aber dies geht sehr leicht und schnell mit Hülfe von genau gestellter Normalnatronlauge. Die normale Schwefelsäure bietet den Vortheil, sich unverändert zu erhalten, so dass sie nicht so oft controlirt zu werden braucht wie die Oxalsäurelösungen.

Bei Anwendung von Oxalsäure zur Controle des Titers einer Normallauge ist es jedenfalls am genauesten, von der reinen Säure für jeden Versuch eine gewisse Menge abzuwägen, anstatt von ihren vorräthig gehaltenen Lösungen ein bestimmtes Volum abzumessen. Ein Liter Normallauge soll genau 63 *g* der krystallisirten und 45 *g* der sublimirten oder bei 100° getrockneten Oxalsäure neutralisiren. Wenn man in dieser Weise verfährt, so sind die Unsicherheiten über etwa vorkommende Veränderungen einer vorräthig gehaltenen Oxalsäurelösung, sowie über die Genauigkeit der zur Darstellung und Abmessung der letzteren erforderlichen Messgefässe von selbst ausgeschlossen.

Gegen die allgemeine Anwendung der Oxalsäure als Urtitersubstanz für die Laugen ist noch einzuwenden, dass dieselbe (vergl. bei Mohr), wie auch die Schwefelsäure, mit Baryum- und Calciumhydrat unlösliche Verbindungen liefert, deren Bildung die scharfe Erkennung des Endpunktes der Titrirung erschwert. Das Gleiche gilt übrigens auch vom

---

1) Diese Zeitschrift 9, 392 (1870).

2) Daselbst.

sauren oxalsauren und vom sauren weinsauren Kalium, von dessen letzteren Anwendung ich weiter unten handeln werde.

Wie Hart und Croasdale (loc. cit.) anführen, ist auch das Kaliumbioxalat, $HKC_2O_4 + H_2O$, als Titersubstanz zur Controle des Gehaltes der Laugen vorgeschlagen worden. Dasselbe theilt nach ihren Angaben mit allen übrigen Krystallwasser enthaltenden Titersubstanzen die nachtheilige Eigenschaft, Wasser verlieren zu können und dadurch seine Zusammensetzung zu ändern. Dagegen könnte nun allerdings das völlige Verjagen des Krystallwassers schützen und zwar entweder direct vor der Anwendung des Salzes oder vor dem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen. Aber das Salz ist auch nicht sehr schwer löslich und daher nicht leicht rein zu erhalten. Jedenfalls würde ich darin vor der definitiven Anwendung die Oxalsäure, das Kalium und das Wasser genau bestimmen, was ziemlich umständlich wäre.

Von der Redaction der Chemiker-Zeitung [1]) wurde das Kaliumtetraoxalat, $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 + 2H_2O$, welches Stohmann [2]) zu diesem Zwecke empfohlen hatte, als eine sehr geeignete, weil recht constante Verbindung zur Controle der Normalalkalilaugen bezeichnet.

Dies Salz, welches gut krystallisirt, ist in Wasser schwerer löslich als das Bioxalat. Es verliert sein Krystallwasser bei 128°. Gegen die Anwendung desselben als Urtitersubstanz für die Laugen lässt sich immerhin einwenden, dass es Wasser enthält und daher verwittern kann. Man müsste somit entweder das getrocknete und wohlverschlossen aufbewahrte Salz anwenden oder jedesmal den Wassergehalt bestimmen. Ausserdem wäre es nothwendig, die Substanz auf Calcium zu prüfen und das darin etwa vorhandene Kaliumbioxalat aufzusuchen, ebenso wie man das Bioxalat auf einen etwaigen Gehalt an Tetraoxalat untersuchen müsste.

Wolcott Gibbs [3]) hat zur Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren in ihren Salzen mit Schwermetallen vorgeschlagen, die letzteren in siedender Lösung mit Schwefelwasserstoff auszufällen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum zu bringen und die Lösung acidimetrisch zu untersuchen. Die in obigen Salzen enthaltenen Metalle müssen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sein und die Säuren auf jenes Gas nicht einwirken. Wenn die Säure Salz- oder

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1881, S. 519.

[2]) Muspratt's Technische Chemie, Aufl. 1876, Bd. III, S. 2065.

[3]) Diese Zeitschrift 7, 94 (1868).

Salpetersäure ist, so wird vor der Zersetzung Seignettesalz zugesetzt. Eisenoxyd und Thonerde dürfen nicht zugegen sein. Ich habe diese Abhandlung nur im Auszuge in Fresenius' quantitativer Analyse (6. Aufl., Bd. II, S. 268) und in Gabba's Trattato di Analisi chimica generale ed applicata (Bd. I, 1880, S. 336) gelesen. Gabba gibt an, dass Gibbs sich der Salze der Schwermetalle von constanter Zusammensetzung bediente, um nach obiger Methode Normalsäuren zu gewinnen, so zum Beispiel Normalschwefelsäure aus einer Normallösung von Kupfersulfat.

Falls so hergestellte Normalsäuren zur Urtiterstellung von Laugen dienen sollten, so müssten dieselben aus Salzen von absoluter Reinheit und völlig richtiger Zusammensetzung hergestellt werden. Der Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5 H_2O$, scheint mir nun zum genannten Zwecke wenig geeignet, da er ziemlich leicht verwittert. Jedenfalls wäre in ihm vor der jedesmaligen Anwendung das Wasser zu bestimmen. Ausserdem müsste er frei von ungebundener Schwefelsäure, sowie von solchen Metallsalzen sein, welche entweder durch Schwefelwasserstoff in analoger Weise zersetzt oder von ihm reducirt werden (Eisenoxydsalze) oder welche schon an sich auf Lackmus sauer reagiren oder durch Alkalihydrate zerlegt werden.

Um im Kalialaun, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$, die Schwefelsäure acidimetrisch zu bestimmen, soll man nach Erlenmeyer und Lewinstein[1]) die Lösung des Salzes mit Chlorbaryum im Ueberschusse versetzen und im Filtrate die an Thonerde nunmehr gebundene Salzsäure mit normaler Natronlauge titriren.

Auf Grundlage dieses Verfahrens liessen sich nun umgekehrt auch die Alaune zur Titerstellung der Normallaugen verwenden, aber die Methode wäre ziemlich umständlich und der Endpunkt der Neutralisation nicht ganz leicht zu erkennen; ferner müssten die Alaune absolut rein und namentlich von richtigem Wassergehalte sein, welches letztere bei dem Verwitterungsvermögen derselben nicht leicht zu erreichen ist, oder zum wenigsten müsste in den Salzen der wahre Wassergehalt jedesmal vor der Anwendung genau bestimmt werden.

Hart und Croasdale haben vorgeschlagen, in verdünnter Lösung reinen Kupfervitriol in Gegenwart von etwas neutralem Kalium- oder Natriumsulfat zu elektrolysiren, um einerseits seinen genauen Ge-

---

[1]) Vergl. Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 268.

halt an Kupfer und damit an Kupfersulfat zu erfahren, sowie andererseits eine dem letzteren genau entsprechende Menge Schwefelsäure in Lösung zu erhalten. Letztere soll zum Stellen der Normallaugen dienen. Wie man leicht versteht, kommt es hierbei nicht darauf an, wie viel Wasser das Sulfat enthält, wohl aber darauf, dass es frei von freier Schwefelsäure, von basischem Kupfersalz und von Schwermetallen sei, welche aus saurer Lösung elektrolytisch niedergeschlagen werden oder deren Sulfate auf Lackmus sauer reagiren.

Hiermit glaube ich so ziemlich alle von Anderen zur Controle von normalen Säuren oder Laugen empfohlenen Substanzen angeführt und kurz besprochen zu haben. Es erübrigt mir nun noch, von demjenigen Präparate zu handeln, welches ich definitiv zur Controle der Normallaugen adoptirt habe und welches ich für das zu diesem Zwecke geeignetste erachte. Ich meine das Kaliumbitartrat $KHC_4H_4O_6$. Schon im Jahre 1881 hatte H. Bornträger[1]) vorgeschlagen, das chemisch reine Kaliumbitartrat zur Titerstellung der Normallaugen anzuwenden, indem er auf die leichte Herstellung dieser Substanz in reinem Zustande hinwies. Er bereitete das Salz durch Versetzen einer concentrirten Lösung von Weinsäure mit einer überschüssigen concentrirten Auflösung von essigsaurem Kalium. Der Niederschlag wird mit 50procentigem Alkohol gewaschen, bei 90° getrocknet und wohlverschlossen aufbewahrt.

Die Redaction der Chemiker-Zeitung[1]) machte hierzu unter anderem die Bemerkung, dass ihr die Anwendung der Lösung von saurem weinsaurem Kalium nicht sicherer und bequemer erscheine als zum Beispiel diejenige der Schwefelsäure, da die Darstellung des chemisch reinen Weinsteins eben so viel Zeit beanspruche wie die Normaltiterstellung der Schwefelsäure. Ausserdem habe diese vor dem Weinstein den Vorzug, nicht leicht zersetzbar zu sein.

Auf diese Bemerkungen jener Redaction habe ich zu erwidern, dass in jenem Artikel nicht von der Darstellung einer Lösung von Weinstein zu Titrirzwecken gesprochen wurde. Bei der dort beschriebenen Aufbewahrung in trockenem Zustande erhält sich aber der reine Weinstein, wie ich beobachtet habe, Jahre lang völlig unverändert. Die Redaction der Chemiker-Zeitung hat die Art und den Zweck der Anwendung des Weinsteins nicht richtig aufgefasst, anderenfalls würde sie

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1881, S. 519.

nicht einen Vergleich angestellt haben zwischen der Schnelligkeit der Darstellung der Normalschwefelsäure und des chemisch reinen Weinsteins. Erstere Säure müsste bekanntlich erst auf ihren richtigen Titer mit einer chemisch reinen alkalischen Substanz geprüft werden, während hingegen der reine Weinstein direct zur Controle der Normallaugen dienen soll.

Später habe ich[1]) diesen Vorschlag weiter ausgeführt, indem ich das Kaliumbitartrat zur endgültigen Titerstellung sowohl der Laugen als der Säuren empfahl. Ich hob schon damals hervor, dass der chemisch reine Weinstein wegen seines fast völligen Mangels an Hygroskopicität und seiner leichten Gewinnung eine der geeignetsten Urtitersubstanzen zur Controle von Laugen sei, sowie dass er auch zur Titerstellung der Säuren dienen könne. Zur Darstellung der Verbindung erhitzte ich weissen Cremor tartari (Trommsdorff) mehrere Stunden mit 1 Theil Wasser und $^1/_{10}$ Theil Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,13, liess unter Umrühren erkalten, wusch den Niederschlag vollkommen, krystallisirte ihn aus reinem Wasser um und trocknete ihn bei 100°. Als rein wurde das Product angesehen, wenn es direct eben so viel Normallauge wie nach vorsichtigem Calciniren Normalsäure sättigte und überdies der Verbrauch an beiden Flüssigkeiten der Theorie entsprach. Ich bemerke, dass die Lauge auf die Säure und diese (Normalsalzsäure) auf bei 100° getrockneten, wasserhellen isländischen Kalkspath eingestellt worden war. Das Kaliumbitartrat hatte sich überdies als frei von Chlor, Schwefelsäure, Calcium und so weiter erwiesen. Späterhin benutzte ich stets das als rein befundene Bitartrat, welches in trockenem Zustande unter Verschluss aufbewahrt wurde und von welchem für jeden Versuch eine bestimmte Menge[2]) abgewogen wurde, ausschliesslich zur directen Controle des Titers der Normallaugen (Natron- und Kalilauge). Um das Salz auch zur Prüfung der Stärke der sämmtlichen Normalsäuren anzuwenden, wird eine abgewogene Menge[2]) desselben in gelinder Hitze verkohlt, der Platintiegel sammt Inhalt in einem bedeckten Becherglase mit Wasser ausgelaugt und allmählich die betreffende Normalsäure hinzugegeben, bis die Reaction nach dem Kochen schwach, aber deutlich

[1]) Diese Zeitschrift **25**, 333 (1886).

[2]) Beiläufig bemerkt sättigen 3,7626 *g* Kaliumbitartrat, respective die daraus entstehende Menge von kohlensaurem Kalium, 20 *cc* Normallauge, respective Normalsäure. Es ist also die anzuwendende Menge des Weinsteins keineswegs so gross, um das Abwägen unbequem zu machen.

sauer ist, um dann mit Normallauge zurückzutitriren, bis empfindliches (violettes) Lackmuspapier genau den Eintritt der neutralen Reaction anzeigt.

Es versteht sich übrigens von selbst, dass, in analoger Weise wie der Weinstein, auch Kaliumbioxalat oder das Tetraoxalat, falls man diese Salze in völlig reinem Zustande und von richtigem Wassergehalte besitzen sollte, zur Controle sowohl der Laugen als der Säuren dienen könnten.

Ich erwähne noch, dass in der von Classen bearbeiteten 6. Aufl. (1886), S. 825 des Mohr'schen Werkes über die volumetrische Analyse angegeben wird, die zur Titrirung von Krystallweinsteinen dienende Normalalkalilauge auf reinen gefällten Weinstein einzustellen. Zur Darstellung des letzteren wird eine Lösung von neutralem weinsaurem Kalium mit Weinsäure in geringem Ueberschusse versetzt, der Niederschlag zunächst mit wenig Wasser und schliesslich mit verdünntem Alkohol gewaschen und so weiter. Dieser Vorschlag findet sich auch bereits in der 5. Auflage von Mohr's Werk S. 150 u. S. 698, in der 4. Auflage aber wird noch nicht davon gesprochen. Ich kann nach Vorstehendem augenblicklich nicht entscheiden, wer zuerst den Vorschlag gemacht habe, die Normallaugen mit Kaliumbitartrat zu controliren. Ohne Zweifel aber habe ich als der Erste die Anwendung des Bitartrats als Urtitersubstanz sowohl für die Acidimetrie als für die Alkalimetrie empfohlen. Gabba (1880) hatte nur von der Herstellung einer Normallösung von kohlensaurem Kalium durch Calciniren von 188,13 *g* chemisch reinem Weinstein, Auslaugen mit Wasser und Verdünnen auf ein Liter gesprochen. Er lobte an dem Salze die leichte Darstellung in reinem Zustande und die constante Zusammensetzung.

In neuester Zeit hat auch H. Heidenhain[1]) das Kaliumbitartrat als Urmaass für die Acidimetrie und Alkalimetrie empfohlen. Wie auch er hervorhebt, krystallisirt das Salz wasserfrei, ist ganz wenig hygroskopisch, lässt sich bei höherer Temperatur trocknen und unbegrenzt lange aufbewahren. Im Hinblicke auf diese Abhandlung erinnerte H. Borntäger[1]) an seine frühere Mittheilung.

R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici, Gabinetto di Tecnologia chimico-agraria, 2. August 1891.

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 226 (1891).

Ueber eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Phenol.

Von

Dr. R. Bader.

Zur Bestimmung von Phenol sind schon die verschiedenartigsten Vorschläge gemacht worden. Die brauchbarsten Methoden laufen alle darauf hinaus, dasselbe als Tribromphenol zu fällen und das überschüssige Fällungsmittel zurückzutitriren. Versuche einer alkalimetrischen Bestimmung scheiterten, da es an einem geeigneten Indicator fehlte.

Im Verlaufe anderweitiger Untersuchungen kam ich auf die Idee, ob sich nicht auf die Eigenschaft des symmetrischen Trinitrobenzols, mit wässrigen Alkalien eine blutrothe Färbung zu erzeugen, eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Phenol gründen liesse. Ich habe den Gegenstand jetzt weiter verfolgt und berichte im Nachstehenden kurz über die gewonnenen Resultate.

Lässt man zu einer wässrigen Lösung von reinem Phenol, die mit einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von symmetrischem Trinitrobenzol versetzt ist, langsam verdünnte Natronlauge tropfen, so bleibt die Flüssigkeit so lange farblos, als noch freies Phenol vorhanden ist, wohingegen sich der geringste Ueberschuss von Alkali durch eine deutliche, zwiebelrothe Färbung zu erkennen gibt. Die erforderliche Trinitrobenzollösung bereitet man sich, indem man eine Messerspitze voll reinen, symmetrischen Trinitrobenzols (Schmelzpunkt 122°) mit 50 *cc* absolutem Alkohol wiederholt durchschüttelt und filtrirt. Sie darf nur ganz schwach gelblich gefärbt sein und ist vor Licht geschützt aufzubewahren; am besten wird sie von Zeit zu Zeit frisch bereitet.

Will man nun Phenol in wässriger Lösung alkalimetrisch bestimmen, so verfährt man folgendermaassen:

Man stellt sich eine nicht zu verdünnte, farblose Lösung her, die wenn möglich nicht unter 20 *g* Phenol im Liter enthält, gibt davon 50 *cc* in ein Becherglas und bringt dazu 2—3 Tropfen (nicht mehr!) der oben erwähnten Trinitrobenzollösung; die Flüssigkeit muss dabei vollkommen klar und farblos bleiben. Hierauf lässt man tropfenweise unter fortwährendem Umschwenken des Glases aus einer Bürette Normalnatronlauge zufliessen. Gegen Ende der Reaction bekommt die Flüssigkeit einen kaum merklichen Stich in's Gelbliche. Ist dieser Punkt erreicht, so titrirt man am besten in der Weise weiter, dass man allemal

2—3 Tropfen Natronlauge auf einmal zugibt, umschwenkt und dies so oft wiederholt, bis die durch Natron hervorgerufene röthlich gelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Die letzten drei Tropfen sind von der Gesammtmenge der verbrauchten Normalnatronlauge in Abzug zu bringen. Die Endreaction erkennt man am deutlichsten, wenn man das Becherglas während des Versuchs auf eine weisse Porzellanplatte stellt.

Was die erhaltenen Resultate anlangt, so lassen dieselben bei Anwendung hinreichend concentrirter Phenollösungen an Genauigkeit nicht das Geringste zu wünschen übrig, wie die unten angeführten Beleganalysen darthun; bei den ersten Titrationen findet man leicht um $^1/_4$ bis $^1/_2$% zu hohe Werthe. Ich habe, um mich von der Brauchbarkeit der Methode vollkommen zu überzeugen, mehr als ein Dutzend Phenollösungen von verschiedenstem Gehalte untersucht; stets stimmten die bei der Titration erhaltenen Werthe mit den durch Rechnung ermittelten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Als Beleg hierfür greife ich zwei beliebige Versuchsreihen heraus:

I. Es wurden 31,979 *g* Phenol[1]) zu einem Liter gelöst; zur Neutralisation erforderten:

50 *cc*	Phenollösung:	17,05 *cc*	Normalnatronlauge
50 *cc*	«	17,05 *cc*	«
50 *cc*	«	17,05 *cc*	«
50 *cc*	«	17,08 *cc*	«

Demnach entsprachen 50 *cc* Phenollösung 17,05 *cc* Normalnatronlauge oder 1,602 *g* Phenol; aus der Wägung berechnet sich ihr Gehalt auf 1,599 *g* Phenol, die Titration ergab also ein Plus von 0,2 %.

II. 18,034 *g* Phenol[1]) wurden zu einem Liter gelöst; neutralisirt wurden

50 *cc*	Phenollösung	von	9,6	*cc*	Normalnatronlauge	
50 *cc*	«	«	9,55	*cc*	«	
50 *cc*	«	«	9,6	*cc*	«	
50 *cc*	«	«	9,7	*cc*	«	(?)

Im Mittel entsprachen 50 *cc* der Lösung 9,6 *cc* Normalnatronlauge, gleich 0,9024 *g* Phenol; aus der Wägung berechnet sich ein Gehalt von 0,9017 *g* Phenol, es wurden also 0,08 % zu viel gefunden.

---

[1]) Ich benutzte hierzu synthetisch dargestelltes Phenol, von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Die angeführten Beispiele zeigen zur Genüge, dass die alkalimetrische Methode Resultate liefert, deren Genauigkeit von keiner anderen übertroffen wird.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich auch die Homologen des Phenols alkalimetrisch titriren lassen, habe ich Versuche mit den drei Kresolen angestellt, erhielt aber bei Ortho- und Meta-Kresol ziemlich unsichere Werthe, während Parakresollösung schon durch die ersten Tropfen Alkalilauge eine störende gelbe Farbe annahm.

Ebenso versagt natürlich die Methode bei Brenzcatechin und seinen Isomeren, wohingegen ich nicht zweifle, dass z. B. die Chlorphenole recht gute Resultate ergeben würden.

Hann. Münden, September 1891.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

L. Blum.

Gelegentlich der Veröffentlichung der Donath und Hattensaur'schen Methode zur volumetrischen Bestimmung des Zinks durch Titration mit Ferrocyankalium in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung wies ich auf die Fehlerquelle hin, welche durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Mangangehaltes in der zu untersuchenden Probe entstehen muss.[1])

D. F. Moldenhauer[2]), welcher die Titration des Zinks zwar in einfach ammoniakalischer Lösung vornimmt, sucht den beregten Uebelstand dadurch zu umgehen, dass er nach der Ausfällung des Eisens durch Ammoniak die kalt gewordene Lösung sammt dem darin suspendirten Eisenhydroxyd mit 1—2 *cc* einer 10procentigen Lösung von Natriumphosphat versetzt, womit die Abscheidung, respective Ueberführung in unlösliche Verbindungen, des Mangans und der Magnesia bezweckt wird.

Diese Modification ist jedoch nicht einwandsfrei, denn erstens gelingt es nicht, aus einer Chlorammonium enthaltenden ammoniakalischen Lösung durch Natriumphosphat das Mangan vollständig auszufällen, da

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 271.

[2]) Chemiker-Zeitung **15**, 223 (1891).

nach W. Gibbs[1]) das Manganphosphat sich in dieser Lösung schon in der Kälte in Manganammoniumphosphat umsetzt, welches nach R. Fresenius[2]) in 17755 Theilen Salmiak enthaltenden Wassers (1:70) löslich ist. Zweitens kann durch den Zusatz von Natriumphosphat allzuleicht eine gleichzeitige Ausfällung des Zinks als Zinkammoniumphosphat bewirkt werden, auf welche Reaction bekanntlich unter Anderen von G. Stone[3]), Tamm[4]), Lösekann und Meyer[5]), Bragard[6]) und L. Jawein[7]) eine gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Pyrophosphat gegründet wurde. Moldenhauer selbst warnt, um Zinkverlusten vorzubeugen, vor einem grösseren Zusatz von Natriumphosphat.

Da nun, wie man sich leicht durch einen qualitativen Versuch überzeugen kann, die Magnesia durch Ferrocyankalium nicht in ammoniakalischer Lösung ausgefällt wird, so handelt es sich bei der Zinktitration nur mehr um die Entfernung des Mangans, welche schon von Maurizio Galetti[8]) durch Brom bewirkt wurde. Leichter noch erreicht man diesen Zweck bei der von Moldenhauer angewandten Methode, nach welcher das Zink direct in ammoniakalischer Lösung titrirt wird: Man versetzt nämlich die abpipettirten 50 *cc* der zu untersuchenden Lösung mit einigen Cubikcentimetern Bromwasser, dann mit Ammoniak und 5 *cc* der von Moldenhauer angegebenen Mischung, welche in 100 *cc* 5 *g* festes Ammoniumcarbonat, 5 *g* Chlorammonium und 10 *cc* Ammoniak enthält und kocht. Im Niederschlage befinden sich alsdann Eisen, Mangan (als Hyperoxydhydrat) und die alkalischen Erden; in Lösung bleiben Zink und Magnesia.

Durch den Zusatz von Bromwasser vor der Fällung mit Ammoniak erreicht man also eine vollständige Abscheidung des Mangans aus der Lösung, ohne dass dadurch die nachherige Titration des Zinks beeinträchtigt wird.

---

1) Diese Zeitschrift **7**, 101.
2) Quant. chem. Analyse 6. Aufl., Bd. I, S. 259.
3) Journal of the americ. chemical society **4**, 26.
4) Diese Zeitschrift **13**, 320.
5) Chemiker-Zeitung **10**, 729 (1886); diese Zeitschrift **26**, 78.
6) Diese Zeitschrift **27**, 212.
7) Chemiker-Zeitung **11**, 347 (1887).
8) Diese Zeitschrift **8**, 135.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Eine neue Thermometerscala ist von F. Salomon[1]) zur allgemeinen Annahme vorgeschlagen worden. Dieselbe ermöglicht ein relativ leichteres Umrechnen des Volumens einer Gasmenge von bestimmter Temperatur auf das von dem Gase bei anderer Temperatur eingenommene Volumen und hat die Eigenthümlichkeit, dass sie keine negativen Grade enthält.

Das Princip dieser neuen Scala ist den sogenannten absoluten Nullpunkt der Temperatur — 273° C. als Anfangspunkt der Scala, den Gefrierpunkt des Wassers = 100 zu setzen und die dazwischen liegende Scalenstrecke in 100 gleiche Theile zu theilen, die dann nach oben weiter aufgetragen werden. Diesem Vorschlage tritt sehr mit Recht ein Artikel der Chemiker-Zeitung mit der Chiffre Y[2]) entgegen. Der Verfasser hebt die verschiedenartigen Nachtheile hervor, welche die allgemeine Anwendung der Salomon'schen Scala an Stelle der Celsius'schen mit sich bringen würde und weist darauf hin, dass die behaupteten Vorzüge theils unerheblich, theils überhaupt illusorisch sind.

Indem wir im Uebrigen auf die Originalabhandlungen verweisen, wollen wir nur hervorheben, dass die Grösse der Salomon'schen Grade (1° S. = 2,73° C.) eine grosse Unbequemlichkeit mit sich bringen und zum vermehrten Gebrauch von Decimalen bei Temperaturangaben führen würde; dass das Fehlen der negativen Zahlen eher ein Nachtheil als ein Vortheil genannt werden muss; dass man bei der neuen Scala immer mit relativ hohen Zahlenausdrücken zu thun hat und demnach die Unterschiede viel kleiner erscheinen; vor allem aber, dass die Neueinführung einer solchen Thermometerscala eine ausserordentliche Störung in die ganze Ausdrucksweise bringen müsste, die zu ganz unabsehbaren Verwirrungen führen würde; zuletzt sei endlich noch erwähnt, dass die

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 409.

2) Chemiker-Zeitung **15**, 1157.

Grundlage der Scala von der Genauigkeit der Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten der Gase abhängt und somit nicht unwesentlich unsicherer ist, als die bisherige. Wir können uns somit, entsprechend dem Artikel der Chemiker-Zeitung, nur ganz entschieden gegen die Einführung dieser neuen Scala aussprechen.

Um die Dispersion von Prismenspectroskopen erheblich zu steigern, stellt G. Guglielmo[1]) vor die unteren Objectivhälften von Collimator- und Beobachtungsfernrohr auf der Vorderseite versilberte Glasspiegel, welche gegen die Verticale schwach geneigt sind. Hierdurch wird ein Theil des Lichtes mehrmals durch das Prisma hin- und hergesandt, wodurch die Dispersion bedeutend vergrössert wird. Ein starker Lichtverlust ist dabei natürlich unvermeidlich.

Um Siedeverzug und das damit verbundene Stossen siedender Flüssigkeiten zu vermeiden, bringt man nach E. Beckmann[2]) in die Heizfläche besser leitende Stellen an, z. B. in Glaskolben Warzen von sogenanntem Schmelzglas; noch besser wird der Zweck erreicht, wenn man durch die Heizfläche mit Hilfe von Schmelzglas entsprechend dicke Stücke Metalldraht (Platin, platinirtes Eisen) hindurchführt. In solchen Gefässen kann Schwefelsäure ohne Gefahr destillirt und die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ohne jedes Stossen vorgenommen werden.

Ueber einige Formen von Densimetern, bei welchen gleichen Dichte-intervallen gleiche Theilstrichdistanzen entsprechen, hat Ed. Janisch[3]) Untersuchungen gemacht. Er findet, dass um dies zu erreichen, bei kreisförmigem Querschnitt der Schaft des Aräometers die Gestalt eines spitzen Hyperboloides besitzen, d. h. die Rotationsfigur einer gleichseitigen Hyperbel bilden muss, welche die Axe der Aräometerspindel und die Horizontale als Asymptoten besitzt; bei rechteckigem Querschnitt sind die Leitlinien der Flächen Parabeldifferentialcurven.

Ein Pyknometer für Syrup bringt K. C. Neumann[4]) in Vorschlag. Dasselbe hat die Form einer Erlenmeier'schen Flasche, deren

[1]) Rend. du R. Ac. dei Lincei **6**, 195; durch Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **15**, 105.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 534.

[3]) Arch. d. Math. u. Phys. von Grunert-Hoppe **9**, 332; durch Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chemie **15**, 69.

[4]) Z. Zuck. B. **14**, 545; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 602.

Boden ziemlich hoch und kegelförmig eingedrückt ist. Hierdurch soll eine möglichst gleichmässige und schnelle Abkühlung stattfinden. Der obere Rand des Pyknometers ist abgeschliffen und genügt es bei Syrupen, die nach dem Erkalten verbleibende Kuppe mit einem Messer abzuschneiden.

Ein Instrument zur Bestimmung der Correctur bei genauen Ablesungen an dem Quecksilberthermometer hat Ch. Ed. Guillaume[1]) construirt. Dasselbe besteht aus einem unten geschlossenen Thermometerrohr ohne Gefäss, welches gleichfalls mit Quecksilber gefüllt ist, und wird in die betreffende Flüssigkeit beziehungsweise in das betreffende Bad neben dem Thermometer eingesenkt. Wenn nun dieses Instrument in der Voraussetzung, dass es sich mit seiner ganzen Quecksilbersäule in einem Bad befände, vorher graduirt ist, so ergibt sich die Correctur, die zu der am Quecksilberthermometer abgelesenen Temperatur zu addiren ist, aus der Differenz der an dem Correcturapparat gemachten Ablesung und derjenigen, welche der am Thermometer abgelesenen Temperatur des Bades entspricht.

Zum Auswaschen mit heissem Wasser, Säuren oder Ammoniak versieht A. Friedmann[2]) die Spritzflasche an Stelle des kurzen Rohres mit einem Dreiwegstück und bringt dessen eines Ende mit einem Gebläse in Verbindung, während das andere Ende beim Arbeiten durch den Daumen geschlossen wird.

Durch Reguliren des Wasserstrahlgebläses lässt sich jede beliebige Stärke des Strahls erreichen, so dass sich oft am Ende der Gefässe haftende Niederschlagstheilchen ohne jedes andere Hülfsmittel entfernen lassen.

Eine Spritzflasche, ähnlich der von D. H. Browne[3]) angegebenen, bei welcher man nicht fortwährend mit dem Munde zu blasen braucht, hat R. Namias[4]) construirt. Die kurze Röhre dieser Flasche ist an dem unteren Ende verschlossen, besitzt aber dafür eine seitliche Oeffnung, der ein schlitzähnlicher Ausschnitt im Stopfen entspricht. Ferner befindet sich an der langen Röhre eine Vorrichtung, die ein Auf- und Abwärtsrichten der Spitze beim Auswaschen gestattet.

---

[1]) Comptes rendus **112**, 87.

[2]) Stahl und Eisen, Zeitschr. f. d. deutsche Hüttenwesen **10**, 884.

[3]) Diese Zeitschrift **29**, 591.

[4]) Stahl und Eisen **11**, 239.

Einen bequemen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung im Flüssigkeitsbade wendet R. Ebert[1]) seit Jahren mit Vortheil an. In ein als Schwefelsäurebad dienendes Reagensrohr von ca. 180 *mm* Länge und 25 *mm* Weite ist in der Höhe von 15 *mm* vom Boden ein siebartiges Platinblech zur Vertheilung der heissen Flüssigkeitswellen eingepasst. Oben auf dem Reagensrohr liegt eine Blei- oder Asbestplatte mit dreifacher Durchbohrung. In der mittleren dieser Bohrungen steckt das Thermometer, welches bis 15 *mm* über das Platindrahtnetz hinabreicht, während ziemlich dicht neben diesem links und rechts zwei Versuchscapillaren mit oberer trichterförmiger Erweiterung eingesetzt sind. Um die Schwefelsäure zu mischen leitet der Verfasser, ähnlich wie dies Wiley[2]) vorgeschlagen hat, einen Luftstrom in dieselbe ein. Zu diesem Zwecke führt er eine dritte, auch durch oder unter der Deckplatte eingehende und bis beinahe auf das Platinblech reichende, unten aber offene und rechtwinkelig umgebogene Capillare in das Reagensrohr ein. Das äussere Ende dieses Capillarrohres ist mit einer dreihalsigen Woulfe'schen Flasche verbunden, in welcher durch Einfliessen von Wasser die Luft comprimirt wird. Ein in den dritten Hals eingesetztes Heberrohr mit Quetschhahn gestattet, wenn nöthig, das Wasser wieder abzulassen.

Einen Sicherheitsbrenner hat M. Lautenschläger[3]) angegeben. In das Gaszuleitungsrohr ist ein Ventil eingeschaltet, welches durch einen Elektromagneten während dem Brennen offen gehalten wird. Erlischt die Flamme zufällig, so kühlt sich das benutzte Contactthermometer ab und das Quecksilber sinkt bis unter einen an passender Stelle angeschmolzenen Draht herab. Der Strom wird hierdurch unterbrochen, der Elektromagnet gibt das Ventil frei und dieses schliesst, durch eine Feder getrieben, das Gaszuleitungsrohr ab.

Emaillirte Wasserbäder mit emaillirten Einsatzringen hat B. Fischer[4]) vorgeschlagen, um namentlich bei toxikologischen Untersuchungen die Möglichkeit auszuschliessen, dass durch den Gebrauch kupferner Wasserbäder Spuren von Kupfer in die Untersuchungsobjecte gelangen können.

---

1) Chemiker-Zeitung **15**, 76.
2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 514.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 602.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 80; vom Verfasser eingesandt.

Die auf des Verfassers Veranlassung von J. H. Büchler in Breslau angefertigten Wasserbäder aus emaillirtem Eisenblech sollen sich nach Fischer's Angaben sehr gut bewähren.

Da trotz der Verwendung derselben bei der Untersuchung von Leichentheilen doch stets noch minimale Spuren von Kupfer gefunden wurden, so stellt der Verfasser Versuche darüber in Aussicht, ob sich dies nicht durch Ausschluss der Messingbrenner vermeiden lasse.

Wir verfehlen nicht darauf hinzuweisen, dass schon von verschiedenen Seiten früher Messingbrenner als Ursache der Auffindung von Kupfer erkannt worden sind und dass im hiesigen Laboratorium speciell bei gerichtlichen Untersuchungen mit bestem Erfolge eiserne Wasserbäder und gläserne Lampen [1]) angewandt werden.

Eine als Saugpumpe und als Gebläse verwendbare Wasserluftpumpe aus Glas hat Max Stuhl [2]) angegeben. Dieselbe beruht auf dem bekannten Princip, welches den gebräuchlichen Metallapparaten zu Grunde liegt.

Fig. 2.

Fig. 2 veranschaulicht die Einrichtung und ist ohne jede weitere Erläuterung verständlich.

Die Handhabung geschieht folgendermaassen:

Man verbindet e durch starkwandigen Kautschukschlauch mittelst Drahtschlingen oder Schlauchklemmen mit der Wasserzuleitung.

Will man nun den Apparat zum Blasen herrichten, so verbindet man das Luftausströmungsrohr d mittelst Kautschukschlauchs mit der Gebläselampe und öffnet langsam den Wasserhahn bis der Luftstrom die genügende Stärke erreicht hat und der Luftsammelraum a wasserfrei bleibt.

Soll der Apparat zum Evacuiren benutzt werden, so entfernt man den Kautschukschlauch von d und verbindet ihn mit dem Saugerohr c und den zu evacuirenden Gefässen, dann schliesst man das Luft-Ausströmungsrohr d mittelst der beigegebenen Gummikappe, öffnet nun langsam den Wasserzuflusshahn und erreicht dann in kurzer Zeit ein annäherndes Vacuum (bis auf 2 *mm*).

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 257.

[2]) Circular von Max Stuhl. Berlin NW., Philipp-Strasse 21.

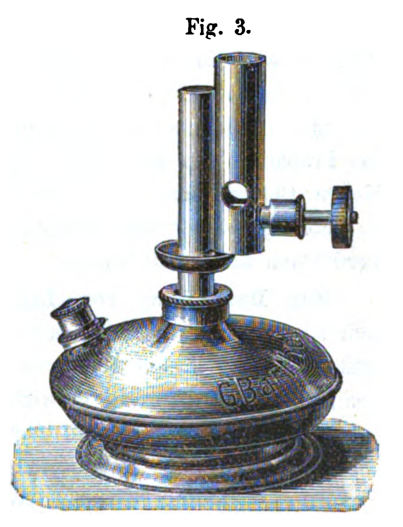
b ist das Abflussrohr, an welchem ein Stück Schlauch angesetzt wird, um ein besseres Abfliessen des Wassers zu erreichen.

Der Apparat soll sich in Folge der Durchsichtigkeit besonders leicht reguliren lassen und sich in Folge dessen durch geringen Wasserverbrauch auszeichnen.

Wasserluftpumpen aus Aluminiumbronze lässt die Firma Ehrhardt und Metzger[1]) (Darmstadt) anfertigen. Dieselben sollen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säure- und Ammoniakdämpfe besonders auszeichnen und dadurch auf lange Zeit ihre gute Wirkung sichern.

Neuerungen an Benzin- und Spirituslampen hat G. Barthel[2]) angegeben. Die vor kurzem in dieser Zeitschrift beschriebenen Barthel'schen Benzin- respective Spiritusbrenner[3]) haben alle ein den Brennmaterialbehälter durchsetzendes Brennerrohr, das von dem den Docht enthaltenden mantelförmig umgeben ist.

Fig. 3.



Von dieser Einrichtung, welche durch Leitung leicht eine zu starke Erhitzung des Brennstoffgefässes herbeiführen kann und ausserdem offenbar gewisse Schwierigkeiten der Herstellung bietet, weichen die neuen Lampen ab, indem bei denselben nur das Dochtrohr mit dem Brennstoffgefäss in Verbindung steht, und an dieses seitlich das Brennerrohr angesetzt ist. Fig. 3 zeigt die Einrichtung einer Benzinlampe neuer Construction. Nach dem gleichen Princip stellt Barthel auch eine Benzingebläselampe und eine Spirituslöthlampe her.

Zur Reinigung von Quecksilber verfährt J. M. Crafts[4]) in der Weise, dass er durch dasselbe in einem 5 *cm* weiten, 1,5 *m* langen Rohre mittelst einer Wasserluftpumpe Luft durchsaugt. Das Rohr ist

---

1) Chemiker-Zeitung **15**, 415.

2) Circular von G. Barthel. Dresden, Blasewitzer-Strasse 37 c.

3) Diese Zeitschrift **30**, 596.

4) Bull. de la soc. chim. de Paris **49**, 856.

unten durch einen Stopfen abgeschlossen, welcher ein zum Einfüllen des Quecksilbers und Einleiten der Luft dienendes Trichterrohr und ein zum Ablassen des Quecksilbers dienendes Hahnrohr trägt. Das Verfahren eignet sich besonders für durch Schmutz oder Metalle, wie Blei, Zinn und Zink verunreinigtes Material. Das Durchsaugen geschieht während 48 Stunden. Hierbei sammeln sich alle Verunreinigungen in dem oberen Theil des Rohres und das Quecksilber kann durch die Hahnröhre abgelassen werden. Das Rohr fasst ca. 20 *kg* Quecksilber und ist in einer Rinne liegend leicht geneigt.

Das Verfahren eignet sich nicht, wenn das Quecksilber zum Amalgamiren von Zink Verwendung gefunden hat, da der hierbei entstehende Staub zu voluminös ist.

Ein Verfahren zur Reinigung von Schwefelkohlenstoff ohne Destillation gibt A. Chenevier[1]) an. 1 Liter des zu reinigenden Reagens wird mit 0,5 *cc* Brom versetzt und 3—4 Stunden stehen gelassen. Darauf kann das Brom durch Schütteln mit Kalilauge in geringem Ueberschuss oder auch durch Kupferspäne entfernt werden. Ist das Präparat dann noch trüb, so genügt Schütteln mit einer geringen Menge Chlorcalcium und Filtriren, um es völlig klar zu bekommen. So gereinigt ist der Schwefelkohlenstoff farblos, klar und hinterlässt beim Verdunsten keinen Rückstand.

Zur Darstellung von Lackmoid verfährt Schaerges[2]) etwas anders als Hock und Traube[3]) vorgeschlagen haben. Schaerges lässt Natriumnitrit ohne Wasserzusatz bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur auf Resorcin einwirken. Das so gewonnene Product wird in wenig Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Aether von dem unzersetzten Resorcin befreit.

Das Lackmoid löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist klar und in jedem Verhältniss und ist in Aether unlöslich. Wird die wässerige Lösung mit einer Säure versetzt, so lässt sich der resultirende rothe Farbstoff durch Aether ausschütteln. Letzteres ist ein Unterscheidungsmerkmal für Lackmoid von Lackmustinktur.

---

[1]) Bull. soc. de Bord.; durch Chemiker-Zeitung **15**, R., 162.

[2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. **29**, 99; durch Chemiker-Zeitung **15**, R., 95.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 45.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von H. Weber.

Zur Trennung von Mangan und Zink empfehlen Paul Jannasch und J. F. Mac Gregory[1]) eine neue Methode. Dieselbe beruht auf der leichten und vollständigen Ueberführung des Mangans in Mangansuperoxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, bei welcher Behandlung Zinkverbindungen unverändert bleiben. A. Carnot[2]) hat zuerst das Wasserstoffsuperoxyd als Fällungsmittel für Mangansalze vorgeschlagen und auf diese Weise deren Mangangehalt bestimmt. Derselbe hat dabei nachgewiesen, dass sich der erzeugte Manganniederschlag immer im Zustande derselben Oxydation befindet, und die Zusammensetzung des Niederschlags der Formel Mn_6O_{11} oder $5\ MnO_2$, MnO entspricht.

Zur Abscheidung des Mangans neben Zink versetzten Jannasch und Gregory die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Sulfate beider Metalle mit concentrirtem Ammoniak in mässigem Ueberschuss und erwärmten alsdann längere Zeit mit Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade. Der so erhaltene Manganniederschlag enthielt jedoch regelmässig beträchtliche Mengen von Zinkoxyd. Bedeutend bessere Resultate wurden erzielt, wenn bei den gleichen Fällungsbedingungen nur ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde und bei dem Auswaschen des Manganniederschlags verdünntes Ammoniak zur Verwendung kam.

Vollständig zufriedenstellende Werthe erhielten jedoch die Verfasser erst, als sie den Salmiak- und den Ammoniakgehalt der mit Wasserstoffsuperoxyd zu fällenden Flüssigkeit um ein Beträchtliches vermehrten und nach der folgenden Vorschrift arbeiteten:

Etwa 0,5 *g* Mangansulfat und 0,5 *g* Zinkvitriol werden in einer bequem 600 *cc* fassenden Porzellanschale in 75 bis 100 *cc* Wasser gelöst; diese Lösung versetzt man mit etwas verdünnter Salzsäure, fügt hierauf eine reichliche Menge einer 15 bis 20procentigen Salmiaklösung (wenigstens 100 *cc*) hinzu und macht die Flüssigkeit schliesslich durch Zusatz von 60 bis 100 *cc* concentrirtem Ammoniak stark alkalisch,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **43**, 402.

[2]) Diese Zeitschrift **29**, 337.

wobei keine bräunliche Färbung durch Manganoxydhydrat erfolgen darf. Die so vorbereitete und mit einer Glasschale bedeckte Lösung wird ohne Verzug mit reinem Wasserstoffsuperoxyd [1]) im Ueberschuss (50 bis 60 *cc*) versetzt und dadurch alles Mangan sofort vollständig gefällt. Hierbei ist zu beachten, dass nach vollendeter Fällung ein plötzliches Aufschäumen und Spritzen der Flüssigkeit durch frei werdendes Sauerstoffgas eintritt. Die so erhaltene Fällung erhitzt man hierauf 10 bis 15 Minuten auf einem kochenden Wasserbade, bis sich nach dem Umrühren der Niederschlag gut abgesetzt hat und sammelt denselben nun auf einem geräumigen Filter. Der an den Wandungen der Porzellanschale haftende Rest des Niederschlags wird mittelst einer passend zugestutzten Gänsefeder unter Anwendung von heissem Wasser und etwas Ammoniak aus der Schale entfernt und endlich der Niederschlag selbst mit kochendem ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt nur mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein auf einem Platinblech abgedampfter Tropfen des Filtrates keine Spur von Rückstand mehr hinterlässt. Der Manganniederschlag kann noch feucht im Platin- oder Porzellantiegel verascht und vor der Gebläseflamme bis zu constantem Gewicht geglüht werden. Eine Wiederholung der Fällung ist vollkommen überflüssig.

Die Bestimmung des Zinks in dem manganfreien Filtrate kann man nach zwei verschiedenen Methoden vornehmen. Nach der einen Methode fällt man die kochend heisse ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium und filtrirt das abgeschiedene Schwefelzink nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ab. Da das Auswaschen des Schwefelzinks bekanntlich mit Unannehmlichkeiten verbunden ist, rathen die Verfasser an, die ganze in dem Becherglase befindliche Flüssigkeit einfach durch ein Filter zu giessen und darnach das letztere mit dem unausgewaschenen Niederschlage in das noch geringe Mengen von Schwefelzink enthaltende Becherglas zurückzugeben, um den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen zu lösen. Die Fällung des Zinks lässt sich jetzt durch Natriumcarbonat bewerkstelligen, da nur eine geringe Menge von Ammonsalz zugegen ist. Zu beachten ist, dass ein so gefälltes Zinkcarbonat durch etwas Kieselsäure verunreinigt sein kann.

Eben so sicher und ungleich rascher lässt sich das Zink nach der folgenden Methode bestimmen:

---

1) Das zu verwendende Wasserstoffsuperoxyd muss frei von Baryumchlorid sein, weil sich sonst der Fällung Baryumsulfat beimischt.



Man verdampft die Zinklösung in einer grösseren Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne (ein Umrühren ist am Schluss nicht erforderlich), erhitzt die rückständige Salzmasse ungefähr eine Stunde im Luftbade auf 125 bis 150° C. und verjagt dann die Ammonsalze durch stärkeres Erhitzen auf einer Asbestschale über der Gasflamme. Die an den Seitenwänden haften bleibenden Salzmassen müssen zeitweilig mittelst eines starken Platindrahtes auf den Boden der Schale herabgestossen werden. Ein Verjagen der Ammonsalze, unmittelbar über der Flamme, ist aber nicht zulässig, da hierbei Verluste an Zink nicht ausgeschlossen sind. Der nicht flüchtige Rückstand wird nun in heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und diese Lösung nach Filtration in einer echten Porzellanschale kochend mit Natriumcarbonat gefällt.

Die Verfasser führten quantitative Trennungsversuche mit reinem Mangansulfat und Zinkvitriol aus und erzielten hierbei günstige Resultate.

Ein Vorzug der Methode besteht darin, dass sich der ergebende Manganniederschlag ganz besonders leicht filtriren und rasch auswaschen lässt, aus welchem Grunde eine Manganbestimmung neben Zink bequem und genau in einem Zeitraume von zwei Stunden ausführbar ist.

Die Verfasser sind gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, bei welchen dieselben das bei der beschriebenen Methode zur Anwendung kommende Princip auch zu der Trennung des Mangans von anderen Metallen zu benutzen suchen.

Zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Eisenerzen. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist eine von F. A. Emmerton[1]) vorgeschlagene Methode in Gebrauch, nach welcher der Phosphor im Eisen auf indirectem Wege in der Weise bestimmt wird, dass man in dem Sonnenschein'schen Niederschlag die Menge der Molybdänsäure feststellt. Zur Bestimmung der Molybdänsäure wird der Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Molybdänsäure mit Zink und Schwefelsäure reducirt und die reducirten Oxyde mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, wobei sich wieder Molybdänsäure bildet. Da in dem gelben Molybdänniederschlage sowohl die Menge der Molybdänsäure, als auch diejenige des Phosphors genau bekannt ist, lässt sich aus der ermittelten Molybdänsäure der vorhandene Phosphor leicht berechnen.

---

[1]) Andrew Alexander Blair, The Chemical Analysis of Iron, second edition, S. 95; vom Verfasser eingesandt.

Die Molybdänsäure wird bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure nicht zu Mo_2O_3 reducirt, sondern zu einem Gemenge von Oxyden, welches der Formel $Mo_{12}O_{19}$ entspricht. Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die bei der Reduction gebildeten Oxyde wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$5\,Mo_{12}O_{19} + 17\,(K_2O\,Mn_2O_7) = 60\,MoO_3 + 17\,K_2O + 34\,MnO.$$

17 Molecüle Permanganat entsprechen demnach 60 Molecülen Molybdänsäure, und 1 Molecül Permanganat, welches 560 Theile Eisen aus dem Oxydulzustande in Oxyd überzuführen vermag, bildet aus $Mo_{12}O_{19}$ 508,23 Theile Molybdänsäure; bei einer auf Eisen gestellten Permanganatlösung entsprechen daher 100 Theile Eisen 90,76 Theilen Molybdänsäure. Um bequemes Rechnen zu ermöglichen, bereitet man zweckmässig eine Permanganatlösung, von welcher 1 *cc* 0,0001 *g* Phosphor entspricht; von dieser Lösung entspricht 1 *cc* 0,006141 *g* Eisen und, 90,76 % von dieser Zahl, 0,005574 *g* Molybdänsäure. Da in dem phosphormolybdänsauren Ammonniederschlag der Gehalt an Phosphor 1,794 % der vorhandenen Molybdänsäure beträgt,[1]) sind demnach für 1 *cc* der Permanganatlösung 0,0001 *g* Phosphor in Rechnung zu stellen. Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt man nach Emmerton in folgender Weise:

Man löst 5 *g* Stahl in einer Porzellanschale von etwa 15 *cm* Durchmesser in 75 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht. Die Schale bedeckt man hierbei mit einem grossen Uhrglase, welches den Rand der Schale etwa 1 *cm* überragt. Die Lösung kocht man rasch auf einer heissen Eisenplatte ein und erhitzt, nachdem der Rückstand trocken erscheint, noch etwa 30 Minuten auf der Platte. Man lässt erkalten, fügt 40 *cc* starke Salzsäure hinzu, legt das Uhrglas dicht auf die Schale und erhitzt einige Minuten gelinde, bis das an den Deckel gespritzte Eisenoxyd erweicht ist. Hierauf kocht man die Flüssigkeit bis auf 15 *cc* ein. Dieses Einkochen verlangt besondere Aufmerksamkeit, da die Lösung stark concentrirt werden soll, ohne dass dabei Eisenchlorid an den Wandungen der Schale eintrocknet. Man lässt die Schale etwas abkühlen, nimmt das Uhrglas weg und spült dasselbe mit 40 *cc* starker Salpetersäure in die Schale ab. Die letztere wird nun mit einem Uhrglase bedeckt, dessen concave Seite nach Innen gerichtet ist, und welches im Durchmesser etwa 2 *cm* kleiner wie die Schale ist, so dass bei dem

---

1) In dem Niederschlage sind auf 24 MoO_3 1 P_2O_5 enthalten.

jetzt erfolgenden Einkochen die Flüssigkeit, welche sich an der inneren Seite des Uhrglases condensirt, an den Wandungen der Schale zurückfliesst, nicht aber in die Mitte derselben abtropft. Es wird hierdurch verhindert, dass sich an dem Rande der Flüssigkeit eine Kruste bildet. Ist die Flüssigkeit in der so bedeckten Schale auf 15 *cc* eingekocht, so nimmt man dieselbe von der Platte und sucht durch Bewegen der Schale etwa gebildete Ausscheidungen wieder in Lösung zu bringen. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Uebung eine sehr concentrirte und vollständig klare Lösung zu erhalten, aus welcher alle Salzsäure ausgetrieben ist. Die etwas erkaltete Lösung verdünnt man mit Wasser auf etwa 40 *cc* und spült dieselbe in einen 400 *cc* fassenden Kolben, wobei sich etwa 75 *cc* Flüssigkeit ergeben. Man versetzt nun vorsichtig und unter öfterem Umschütteln mit starkem Ammoniak, bis die Flüssigkeit zu einer steifen Gallerte gesteht; alsdann fügt man unter Umschütteln noch einige Cubikcentimeter Ammoniak mehr zu, so dass die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Ammoniak zeigt. Hierauf wird allmählich unter beständigem Umschütteln mit starker Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit dünner wird. Ist der Niederschlag gelöst, und zeigt die Lösung eine sehr dunkele Farbe, so gibt man noch ein wenig mehr Salpetersäure zu. Das Volumen der alsdann Bernsteinfarbe zeigenden Flüssigkeit beträgt nun 150—300 *cc*, gewöhnlich etwa 250 *cc*.

Man bestimmt jetzt die Temperatur der so erhaltenen Lösung und bringt dieselbe auf 85° C., indem man die Lösung entweder vorsichtig über einer Flamme erhitzt, oder in kaltem Wasser bis zu dieser Temperatur abkühlt. Sobald man die Lösung auf die Temperatur von 85° C. gebracht hat, versetzt man dieselbe in einem Kolben auf einmal mit 40 *cc* Molybdänlösung[1]). Der Kolben wird nun mit einem Gummistopfen verschlossen, in ein dickes Tuch gewickelt und 5 Minuten lang heftig geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Fällung eine vollständige.

Man sammelt nun den Niederschlag auf einem Filter unter Anwendung der Saugpumpe und wäscht denselben mit verdünnter Salpetersäure aus, welche man durch Verdünnen der gewöhnlichen Säure mit der 50fachen Menge Wasser herstellt. Sollte hierbei etwas von dem

---

[1]) Die Molybdänlösung bereitet man durch Auflösen von 100 *g* Molybdänsäure in einer Mischung von 300 *cc* starkem Ammoniak und 100 *cc* Wasser; diese Lösung giesst man in 1250 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht.

Niederschlage an den Wandungen des Kolbens haften bleiben, so wird der letztere mit dem Ammoniak ausgespült, welches man zum Lösen des Molybdänniederschlags verwendet. Letzteres bewirkt man in der Weise, dass man den Trichter mit dem noch feuchten Niederschlag auf einen zweiten 500 *cc* fassenden Kolben, in welchem sich, annäherend gewogen, 10 *g* granulirtes Zink befinden, setzt, die Spitze des Filters durchstösst und den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1:4) in den Kolben spült. Bei dieser Operation sollen nicht mehr wie 30 *cc* Ammoniak verbraucht werden. Man giesst dann in den Kolben 80 *cc* heisse verdünnte Schwefelsäure (1:4), hängt in den Hals desselben einen kleinen Trichter und erhitzt sofort auf einer Eisenplatte, bis das Zink sich rasch zu lösen beginnt. Nachdem man hierauf das Erhitzen vorsichtig 10 Minuten lang fortgesetzt und eine vollständige Reduction der Molybdänsäure erreicht hat, giesst man die Lösung, um dieselbe von dem ungelösten Zink zu trennen, durch ein grosses Faltenfilter. Den Kolben spült man mit kaltem Wasser nach und füllt das Filter, sobald die ersten Waschwasser durchgelaufen sind, noch einmal mit kaltem Wasser an. Bei dieser Filtration wird die Flüssigkeit nur kurze Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und, da das ungelöste Zink mit auf das Filter gebracht wird, setzt dasselbe seine reducirende Wirkung fort, bis die Flüssigkeit abgelaufen ist.

Das 400 bis 500 *cc* betragende Filtrat ist jetzt für die Titration mit Permanganatlösung fertig; von der letzteren lässt man so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit eben farblos geworden ist.

Während der Reduction der Molybdänsäure nimmt die Flüssigkeit aufeinander folgend verschiedene Farben an; die bei beginnender Reduction blassroth erscheinende Flüssigkeit wird schwach- und schliesslich dunkel-olivgrün. Die Stärke der Endfarbe hängt von der Menge der reducirten Molybdänsäure ab. Sobald die reducirte Flüssigkeit auf das Filter kommt, verschwindet die grüne Farbe derselben und geht in Portweinfarbe über, doch scheint diese Farbenänderung nicht durch eine merkliche Oxydation hervorgerufen zu sein, da die Oxydation der reducirten Flüssigkeit nur langsam erfolgt.

Bei der Titration wird die Farbe der Flüssigkeit heller und verschwindet zuletzt; man erhält eine vollständig farblose Flüssigkeit, in welcher ein weiterer Tropfen Permanganatlösung eine hellrothe Färbung hervorruft.

Bei Roheisen löst man 5 *g* und behandelt die salpetersaure Lösung wie oben. Die sich ergebende salzsaure Lösung spült man sammt dem unlöslichen Rückstand in einen 100 *cc* fassenden Messkolben, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben unter Anwendung der Saugpumpe. Von dem Filtrate werden 80 *cc*, entsprechend 4 *g* Eisen, weiter verarbeitet.

Bei Anwendung der Methode auf Eisenerze löst man 10 *g* in Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand wieder mit Salzsäure auf. Dann wird auf ein kleines Volumen abgedampft und die Salzsäure durch Einkochen mit 40 *cc* starker Salpetersäure ausgetrieben. Bevor man hierauf die weitere Behandlung vornimmt, filtrirt man den ungelöst bleibenden Rückstand ab. Zum Schütteln der Flüssigkeit bei der Abscheidung des Molybdänniederschlags ist die Anwendung eines Schüttelapparates anzurathen, namentlich wenn zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind. Emmerton beschreibt einen für den genannten Zweck besonders geeigneten Apparat.

Gegen diese Methode macht Clemens Jones[1]) verschiedene Bedenken geltend. Derselbe führt mehrere Versuche nebst kritischen Bemerkungen an, welche er der Mittheilung von A. L. Colby verdankt. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Anwendung von verdünnter Salpetersäure oder einer angesäuerten Lösung von salpetersaurem Ammon zum Auswaschen des Molybdänniederschlags von nachtheiligem Einfluss ist, da die Gegenwart von Salpetersäure in der zuletzt erhaltenen zu reducirenden Lösung den Verbrauch an Permanganatlösung wesentlich erhöht. Die verdünnte Salpetersäure lässt sich nun nach den Versuchen von Colby zweckmässig durch verdünnte Schwefelsäure (1:50) ersetzen; der Molybdänniederschlag wird von dieser Säure selbst bei einer Verdünnung von nur 1:5 nicht merklich gelöst. Noch empfehlenswerther zum Auswaschen des Niederschlags erscheint eine Lösung von schwefelsaurem Ammon, indem die Versuche bei Verwendung dieser Lösung bessere Uebereinstimmung zeigten, als bei dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure. Bei sämmtlichen Versuchen brachte Colby weiter für das in dem Zink enthaltene Eisen eine Correctur an, welche durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

P. W. Shimer hat gleichfalls zum Auswaschen des Molybdänniederschlags verdünnte Schwefelsäure und schwefelsaures Ammon vor-

---

[1]) Transactions of the American Institute of mining engineers, Washington meeting, February 1890; vom Verfasser eingesandt.

geschlagen, und ausserdem die Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel bei dem Lösen des Eisens empfohlen. Von diesem Vorschlag hat bereits Thomas M. Drown Gebrauch gemacht, indem derselbe Roheisen oder Stahl in Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht unter gleichzeitiger Anwendung von Kaliumpermanganat löste, bei welcher Behandlung der vorhandene Phosphor sicher in Orthophosphorsäure übergeführt wurde.

Jones hat die Methode weiter modificirt und schlägt vor in folgender Weise zu verfahren:

Man löst Roheisen oder Stahl in Salpetersäure von 1,135 specifischem Gewicht, erhält nach Beendigung der Reaction die Lösung eine Minute lang im Kochen und fügt alsdann vorsichtig eine Lösung von Kaliumpermanganat hinzu, bis sich Mangandioxyd abscheidet. Das letztere bringt man durch Zufügen von einigen kleinen Krystallen schwefelsaurem Eisenoxydul[1]) wieder in Lösung. Man filtrirt in einen 500 *cc* fassenden Kolben und fügt Ammoniak von 0,90 specifischem Gewicht zu bis zur fast vollständigen Neutralisation. Die Lösung wird nun erhitzt und mit wenigen Tropfen Permanganatlösung versetzt. Etwa sich abscheidendes Mangandioxyd wird durch schwefelsaures Eisenoxydul wieder gelöst und die Lösung bei 85° C. mit 75 *cc* Molybdänlösung versetzt. Nach fünf Minuten langem Schütteln wird der Niederschlag unter Anwendung der Saugpumpe filtrirt und mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammon ausgewaschen. Den Niederschlag löst man auf dem Filter in Ammoniak von 0,96 specifischem Gewicht, ohne das Filter zu durchstossen, und wascht dasselbe ein- oder zweimal unter Absaugen mit Wasser aus. Man giesst die ammoniakalische Lösung aus dem Kolben in ein kleines Becherglas, spült dreimal mit Wasser nach und filtrirt die Lösung wieder durch das ursprüngliche Filter in den Kolben zurück, wobei man jetzt das Filter vollständig mit Wasser auswäscht und die Lösung schliesslich auf 300 *cc* verdünnt.

Zum Reduciren der Molybdänsäure benutzt Jones den von ihm vorgeschlagenen Reductionsapparat.[2]) Nachdem man das Zink in dem Apparate in der vorgeschriebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt hat und der Apparat so zur Reduction vorbereitet ist, wird

---

[1]) Das zu verwendende schwefelsaure Eisenoxydul muss selbstverständlich frei von Phosphorsäure sein; da dasselbe nur schwer ganz rein zu erhalten ist, muss eventuell eine entsprechende Correctur angebracht werden.

[2]) Diese Zeitschrift **29**, 597.

die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlags mit 30 bis 50 *cc* Schwefelsäure von 1,32 specifischem Gewicht versetzt und die sich ergebende Flüssigkeit nun unter starkem Saugen durch den Reductionsapparat filtrirt. Das Nachwaschen des Apparats geschieht wie bei der Reduction von Eisenoxydsalzen, und die Titration der gesammten Lösung wird alsdann in bekannter Weise vorgenommen. Die durch die Verunreinigungen des Zinks bedingte Correctur ist, wie früher beschrieben, festzustellen und in Abzug zu bringen.

Bei Anwendung der Methode auf Eisenerze wird das Erz in Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht gelöst und der unlösliche Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure von 1,20 specifischem Gewicht verdampft, der Rückstand mit kohlensaurem Natron geschmolzen [1]), die Schmelze in Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit der salpetersauren Lösung vereinigt. Eine Abscheidung der Kieselsäure aus der Lösung der Schmelze erscheint unnöthig, da Kieselsäure die Bestimmungen nach dieser Methode nicht beeinflusst. Die vereinigten Lösungen werden in einem Kolben mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt und alsdann in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt.

Bei Roheisen oder Stahl, welche Arsen oder Titan enthalten, ist die Methode nicht direct anwendbar. Das Arsen muss stets abgeschieden werden und erschwert die Anwendung der Methode wesentlich, doch ist dies bei jeder anderen Methode mehr oder weniger auch der Fall.

Ebenso beeinflusst das Vorhandensein von Titan die Bestimmungen nach dieser Methode. Arbeitet man nach der Vorschrift von Emmerton und verdampft die erste Lösung zur Trockne, so wird der durch das Titan verursachte Fehler zwar verringert, doch sind bei grösseren Mengen von Titan die Resultate auch dann ungenau.

Jones theilt zahlreiche Versuche mit, welche sehr günstige Resultate ergeben haben, indem dieselben sowohl unter einander, als auch mit nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten sehr gute Uebereinstimmung zeigen. Nach dieser Methode lässt sich die Bestimmung des Phosphors in einem Eisen, welches weder Arsen, noch Titan enthält, ohne Schwierigkeit in nicht ganz einer Stunde ausführen; ebenso erfordert die Bestimmung in Eisenerzen nicht viel mehr Zeit.

---

[1]) Das Schmelzen des Rückstandes verursacht keinen besonderen Zeitverlust und ist als vorsichtig unter allen Umständen anzurathen.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl scheidet man nach Ch. Malot[1]) die Phosphorsäure in bekannter Weise zunächst als phosphormolybdänsaures Ammon ab, löst den Niederschlag in Ammoniak und fällt alsdann wieder mit Magnesiamixtur. Nach dem Abfiltriren löst man die phosphorsaure Ammon-Magnesia auf dem Filter in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht und bestimmt die Phosphorsäure titrimetrisch mit einer Lösung von Urannitrat. Bei dieser Titration umgeht der Verfasser bei Feststellung der Endreaction die bekannte Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium, indem er Cochenilletinctur verwendet und von der Eigenschaft des Uranoxyds, mit dem Farbstoff der Cochenille einen grünen Lack zu bilden, Gebrauch macht. Man versetzt daher die salpetersaure Lösung mit einigen Tropfen Cochenilletinctur, welche man durch Behandeln von Cochenille mit kochendem Wasser bereitet; ein Ueberschuss von Cochenilletinctur ist zu vermeiden, da eine allzu intensive Färbung die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigt. Hierauf wird zu der Lösung Ammoniak bis zur bleibend violetten Färbung gegeben und diese Färbung durch Zufügen von ein oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder beseitigt. Man fügt nun weiter 5 *cc* einer Lösung von essigsaurem Natron, welche im Liter 100 *g* des Salzes enthält, und alsdann 50 *cc* Eisessig hinzu,[2]) erhitzt auf 100° C. und titrirt die heisse Lösung mit einer neutralisirten Urannitratlösung von bekanntem Wirkungswerth. Jeder Tropfen dieser Lösung erzeugt in der mit Cochenilletinctur versetzten Flüssigkeit einen um so deutlicheren grünbläulichen Fleck, je weiter die Fällung vorgeschritten ist; derselbe verschwindet durch Schütteln, und die Rosafarbe der Cochenille erscheint so lange wieder, als die Fällung nicht vollständig ist.

Sobald sämmtliche Phosphorsäure durch die Urannitratlösung niedergeschlagen ist, erhält die Lösung eine grünbläuliche Farbe, welche durch weiteres Zufügen von Urannitrat nicht mehr verändert wird. Bringt man nun einen Tropfen der titrirten Lösung mit einem Körnchen Ferrocyankalium zusammen, so erfolgt keine Färbung; um eine merkbar braune Färbung zu erzielen, muss noch ein wenig mehr Urannitratlösung zugefügt werden.

---

[1]) Compt. rend. mens. de la Soc. de l'ind. minér., Avril 1887, durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **47**, 18.

[2]) Die Angabe, dass man bei den zu bestimmenden kleinen Mengen von Phosphorsäure 50 *cc* Eisessig zufügen soll, dürfte wohl dahin richtig zu stellen sein, dass man 5 *cc* einer mit Essigsäure versetzten Lösung von essigsaurem Natron zusetzen soll, welche im Liter 100 *g* des Salzes und 50 *cc* Eisessig enthält. Hz. u. W.

Man verwendet zweckmässig eine Uranlösung, von welcher ein Cubikcentimeter 2 *mg* Phosphorsäure entspricht, und stellt auf eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt, indem man auch hierbei die oben angegebenen Bedingungen genau einhält und die Lösung auf etwa 100° C. erhitzt.

Die von Malot nach dieser Methode erhaltenen Resultate zeigten stets eine Uebereinstimmung von $^1/_{10}$ *cc* oder $^1/_5$ *mg* Phosphorsäure. Da die Methode bei diesen genauen Resultaten sehr rasch ausführbar ist, zieht der Verfasser dieselbe sowohl der bisher gebräuchlichen Tüpfelmethode mit Ferrocyankalium, als auch der directen Wägung der pyrophosphorsauren Magnesia entschieden vor.

Ueber die Trennung der Arsensäure und der Phosphorsäure vom Quecksilber, sowie die Bestimmung der Salpetersäure, des Chlors und des Natriums neben Quecksilber und Phosphorsäure oder Arsensäure liegt eine Arbeit von Konrad Haack[1]) vor.

1. Zur Trennung der Arsensäure vom Quecksilber, welches als Oxydsalz vorhanden ist, löst man die Substanz in wenig Salzsäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und fügt zu dem hierbei entstehenden weissen Niederschlage tropfenweise so lange eine klare, nicht zu verdünnte Cyankaliumlösung, bis sich der weisse Niederschlag wieder vollständig gelöst hat. Die Lösung versetzt man zunächst mit so viel Ammoniak, dass dessen Menge ein Viertel des ganzen Flüssigkeitsvolumens beträgt und alsdann mit eben so viel absolutem Alkohol. Man fällt nun in bekannter Weise die Arsensäure mit Magnesiamixtur und aus dem schwach angesäuerten und verdünnten[2]) Filtrate das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff.

Ist das Quecksilber in Form von Oxydulsalz vorhanden, so löst man die Substanz in wenig Salpetersäure, fügt etwas Salzsäure und einige Körnchen chlorsaures Kali hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis man eine klare, nicht mehr nach Chlor riechende Flüssigkeit erhält. Alsdann verfährt man genau wie zuvor angegeben.

Der Verfasser hatte vor Anwendung dieser Trennungsmethode versucht, nach H. Rose's[3]) Vorschrift das Quecksilber aus der salzsauren

---

1) Inaugural-Dissertation, Verlag von Mayer & Müller, Berlin; vom Verfasser eingesandt.

2) Nach den Erfahrungen des Verfassers scheidet sich aus verdünnten Quecksilberlösungen schneller schwarzes Schwefelquecksilber ab, und bilden sich weniger leicht die bekannten weissen Doppelverbindungen.

3) Poggendorff's Annalen **110**, 529; R. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., **1**, 325.

Lösung der Substanz als Quecksilberchlorür mittelst phosphoriger Säure zu fällen. Es gelang jedoch hierbei nie genaue Resultate zu erhalten, da die Ausfällung des Quecksilbers unter den von Rose angegebenen Bedingungen selbst nach mehrtägigem Stehen unvollständig blieb.

2. Die Trennung der Phosphorsäure vom Quecksilber kann gleichfalls nach der oben beschriebenen Methode vorgenommen werden. Nach derselben ergeben sich eben so genaue Resultate, wie nach der gebräuchlichen Schwefelwasserstoffmethode.

3. Die Bestimmung der Salpetersäure neben Quecksilber und Arsensäure, beziehungsweise Phosphorsäure, ist auf die Thatsache gegründet, dass eine Lösung von Barythydrat die salpetersauren Salze der Metalle vollständig zersetzt.

Die feste Substanz wird ungefähr eine Viertelstunde lang mit einer Lösung von überschüssigem reinem Barythydrat gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis sich in dem Waschwasser kein Baryt mehr nachweisen lässt. Das Filtrat enthält die Salpetersäure als salpetersauren Baryt und ausserdem Barythydrat. In das Filtrat leitet man, um es von dem Barythydrat zu befreien, Kohlensäure, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Dann kocht man eine halbe Stunde, um die freie Kohlensäure zu verjagen, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus. Dieses zweite Filtrat, welches also nur salpetersauren Baryt enthält, wird stark verdünnt und in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus dem Gewicht des gefällten schwefelsauren Baryts lässt sich die vorhandene Salpetersäure leicht berechnen.

Ist in der Salpetersäure enthaltenden Substanz ausser Quecksilber und Arsensäure, beziehungsweise Phosphorsäure, auch noch ein Alkalimetall vorhanden, so kann man nach dieser Methode nur dann den Gehalt an Salpetersäure bestimmen, wenn das vorhandene Alkali nicht hinreicht, um alle Salpetersäure in salpetersaures Alkali überzuführen, und wenn die Menge des Alkalis selbst schon bekannt ist. An Baryt wird nämlich nur derjenige Theil Salpetersäure gebunden, welchen das Alkali nicht mehr zu binden vermag. Die mit dem Alkali vereinigte Salpetersäure wird also nicht bestimmt, sondern kann nur berechnet werden.

4. Zur Bestimmung des Chlors neben Quecksilber und Arsensäure, beziehungsweise Phosphorsäure, kocht man die feste Substanz eine Viertelstunde lang mit überschüssiger Barytlösung und filtrirt. Der

ausgewaschene Niederschlag enthält kein Chlor, das Filtrat kein Quecksilber. [1]) In dem Filtrate bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure in bekannter Weise das Chlor als Chlorsilber.

5. Zur Bestimmung des Natriums neben Quecksilber und Phosphorsäure versetzt man die salzsaure oder salpetersaure Lösung der Substanz mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction und kocht eine Viertelstunde lang. Man filtrirt alsdann und wäscht auf Barytreaction aus. In den Niederschlag gehen über das Quecksilber und die Phosphorsäure. Die Lösung enthält alles Natrium, das überschüssige Barythydrat und Barytsalze. Nachdem man aus dem angesäuerten Filtrate in der Siedehitze den Baryt mit Schwefelsäure gefällt und den entstandenen Niederschlag abfiltrirt hat, wird das Filtrat zunächst in einer Platinschale eingeengt und hierauf in einem gewogenen Tiegel vollständig zur Trockne gebracht. Aus dem Gewicht des geglühten Rückstandes, welcher aus schwefelsaurem Natron besteht, ergibt sich der Natriumgehalt der Substanz.

6. Die Bestimmung des Natriums neben Quecksilber und Arsensäure führt man in der Weise aus, dass man die Substanz mit festem Chlorammonium in einem gewogenen Porzellantiegel gelinde und bis zu constantem Gewicht erhitzt. Der verbleibende Rückstand ist als Chlornatrium in Rechnung zu bringen.

Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend.

Zur Bestimmung der Nitrate und Chlorate auf jodometrischem Wege haben L. L. de Koninck und Ed. Nihoul [2]) eine neue Methode vorgeschlagen. Dieselbe gründet sich auf die bekannte Zersetzung der Nitrate, welche bei der Behandlung derselben mit überschüssiger Salzsäure und Verdampfen der erhaltenen Lösung erfolgt.

Wirkt Salzsäure auf Nitrate oder richtiger auf die in erster Linie sich bildende Salpetersäure ein, so ergibt sich als hauptsächlichstes Reactionsproduct Chlor.

$$A.\ 3\,HCl + HNO_3 = NO + 2\,H_2O + 3\,Cl.$$

[1]) Eine Lösung, in welcher Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden soll, darf bekanntlich kein Quecksilber enthalten, weil das Chlorsilber in Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd etwas löslich ist, und weil ferner Chlorsilber beim Ausfällen etwas Quecksilber mit niederreisst.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 477; eingesandt von L. L. de Koninck.

Gleichzeitig können jedoch auch andere Verbindungen entstehen, wie $NOCl$ und NO_2Cl.

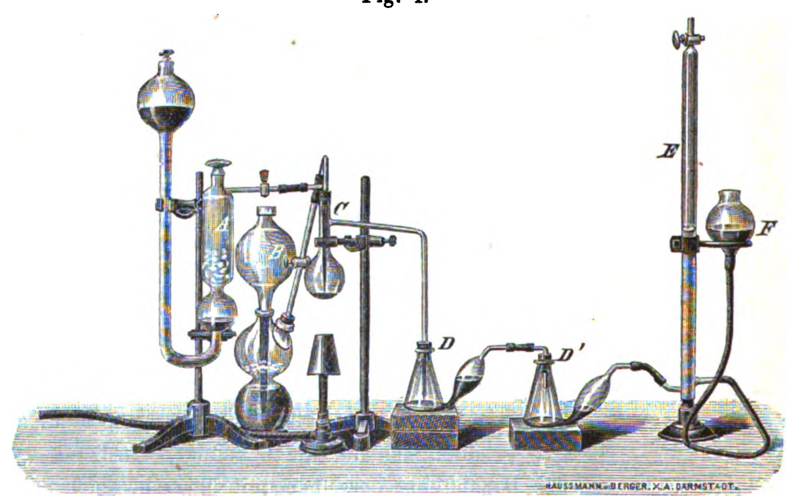
$$B.\ 3\,HCl + HNO_3 = NOCl + 2\,H_2O + 2\,Cl$$

$$C.\ HCl + HNO_3 = NO_2Cl + H_2O.$$

Unter gewissen, später angegebenen Bedingungen verläuft die Reaction ausschliesslich nach der Formelgleichung A. Die intermediären Producte, deren Entstehung durch die zuerst auftretende Färbung der Mischung angedeutet wird, reagiren im weiteren Verlauf mit der Salzsäure derart, dass nur Stickoxyd und Chlor entweichen.

Die Zersetzung der Nitrate durch Salzsäure erfolgt mit Hülfe des in Fig. 4 abgebildeten Apparats.[1]) In das Fractionirkölbchen C von

Fig. 4.



ungefähr 30 bis 40 *cc* Inhalt wird die zu analysirende Probe gebracht und mit 2 bis 3 *cc* Wasser für jedes Decigramm des zu bestimmenden Nitrats versetzt.

In den Hals des Kolbens ist durch einen Stopfen ein Rohr eingepasst, dessen inneres, ausgezogenes Ende fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Die Röhre endet nach Aussen in zwei Abzweigungen, welche den Apparat einestheils mit einem Apparat (A) zur Salzsäure-

---

[1]) Vergl. auch L. L. de Koninck und Ad. Lecrenier, zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs in den Hyperoxyden mittelst gasförmiger Salzsäure, diese Zeitschrift **28**, 93.

gasentwicklung[1]), anderntheils mit einem Apparat (B) zur Entwicklung reiner Kohlensäure verbinden. Beide Apparate sind mit einer kleinen, in die Zeichnung nicht aufgenommenen Waschflasche versehen.

Es ist wesentlich, dass die zur Anwendung gelangende Kohlensäure frei von Luft ist, selbst wenn man das Stickoxyd nicht auffangen will. Es würde sonst der Sauerstoff auf das Stickoxydgas einwirken und nitrose Gase liefern, welche aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen und so die Resultate der Analyse fehlerhaft beeinflussen. Um genügend reine Kohlensäure zu erhalten, muss man zur Darstellung derselben[2]) weissen, zerkleinerten Marmor anwenden, welcher vorher mit Wasser ausgekocht wurde, und verdünnte gekochte Salzsäure, welche unter Luftabschluss wieder erkaltete. Zur Darstellung der Kohlensäure darf man keine zu concentrirte Salzsäure benutzen, da deren Dämpfe, vor dem vollständigen Austreiben der Luft durch Kohlensäure in den Ballon mit dem Nitrat übergeführt, das Resultat fehlerhaft machen können.

Die seitliche Röhre des Kolbens ist mit zwei auf einander folgenden Volhard'schen Condensatoren D verbunden, welche eine Lösung von Jodkalium enthalten.

Endlich ist der Apparat mit einem Quecksilberverschluss versehen, welcher dazu bestimmt ist, den Rücktritt von Luft zu verhindern. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würde ein solcher unfehlbar stattfinden, wegen der aussergewöhnlichen Löslichkeit des salzsauren Gases und der Absorption des Chlors durch Jodkalium. Dieses Wiedereintreten der Luft muss unbedingt vermieden werden, weil dadurch eine Zunahme des in Freiheit gesetzten Jods stattfinden würde, wie dies weiter oben schon erwähnt wurde.

Der Verschluss besteht aus einer Glasröhre von geringer Weite, welche mittelst eines zweifach durchbohrten Stopfens in einen Erlenmeyer'schen Kolben eingeführt ist und in diesem 2 bis 3 *mm* in Quecksilber eintaucht. Die zweite Oeffnung des Stopfens trägt die Abzugsröhre, welche dazu bestimmt ist, nöthigenfalls, besonders zu Anfang der Operation, das Auffangen von Gasen zu ermöglichen. Man kann sich so überzeugen, dass der Apparat vollkommen frei von Luft ist.

---

[1]) Das Salzsäuregas wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium in Stücken bereitet. (Diese Zeitschrift **19**, 467.)

[2]) Vergl. hierzu A. Bernthsen, diese Zeitschrift **21**, 63.

Wenn man über einen Azotometer von H. Schiff[1]) verfügt, so kann derselbe vortheilhaft die soeben beschriebene Einrichtung ersetzen, besonders wenn man das bei der Reaction sich bildende Stickoxyd quantitativ bestimmen will.

Das Aussehen des Apparats entspricht dann dem in der Zeichnung wiedergegebenen. Der Apparat von Schiff zum Auffangen des Stickoxyds ist mit Kalilauge gefüllt und enthält auf dem Boden Quecksilber bis über den Eintritt der Röhre, welche das Messrohr E mit der Kugel F in Verbindung setzt.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, beginnt man damit, die Luft durch einen raschen Strom von Kohlensäure vollkommen auszutreiben. Löst eine Probe des entweichenden Gases sich vollständig in Kalilauge, so beginnt man mit dem Einführen des Salzsäuregases und sättigt damit die in dem Kölbchen sich befindende Flüssigkeit. Wenn man die angegebene Wassermenge eingehalten hat, so ist die durch Lösung der Salzsäure erzeugte Hitze genügend, um die Reaction einzuleiten. Wenn nicht, so erwärmt man sehr schwach, aber nur, wenn die Lösung mit Salzsäure gesättigt ist. Die Flüssigkeit nimmt alsdann eine intensiv gelbe Farbe an, wobei Gasblasen entweichen. Man unterhält während der Entwicklung einen leichten Kohlensäurestrom, um das Zurücktreten der Luft zu verhindern und das gebildete Chlor auszutreiben.

Ist die Reaction in dem Kolben beendet, was man daran erkennt, dass sich keine Gasbläschen mehr entwickeln und die Färbung der Stickstoffoxychloride verschwunden ist, so erwärmt man bis zum Kochen der Lösung[2]) und fährt mit dem Einleiten von Kohlensäure fort, um die letzten Spuren von Chlor in die Condensatoren überzutreiben. Durch Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods mit einer titrirten Lösung von Natriumhyposulfit ergibt sich die Menge des zu bestimmenden Nitrats, indem man für 3 Atome Jod 1 Molecül Salpetersäure in Rechnung bringt. Bei kleinen Mengen von Nitrat verwendet man eine annähernd $^1/_{100}$ Normallösung; bei grösseren Mengen, wie 10 *mg* HNO_3, benutzt man eine $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$ Normallösung.

Arbeitet man mit einer Menge, welche wenigstens 10 *cc* Stickoxyd, beziehungsweise 42 *mg* salpetersaurem Kali entspricht, so kann man das

1) Diese Zeitschrift **20**, 257.

2) Man kann selbst bis zur vollständigen Destillation der Flüssigkeit gehen.

Stickoxyd auffangen, messen und hierdurch bis zu einem gewissen Grad das durch Titriren des Jods erhaltene Resultat controliren. Zu diesem Zweck wird die Mischung von Stickoxyd und Kohlensäure in dem Apparat von Schiff aufgefangen, welcher eine concentrirte Lösung von Kalihydrat enthält (1 Kalihydrat zu 2 Wasser). Es darf jedoch hierbei nicht versäumt werden, zu Ende der Operation die letzten Spuren des Stickoxydgases durch einen genügend raschen und andauernden Strom von Kohlensäure in den Azotometer überzuführen.

Selbst wenn man nicht die Absicht hat, das Volumen des Stickoxyds zu bestimmen, erweist sich der Azotometer als äusserst bequem, da man mit grösster Leichtigkeit erkennen kann, wann die Austreibung des Stickoxyds mittelst Kohlensäure vollständig ist.

Die Verfasser machen weiter auf verschiedene Vorsichtsmaassregeln aufmerksam, welche bei Anwendung des Verfahrens zu beachten sind.

Man soll so viel wie möglich nur die zum Lösen des Nitrats eben nöthige Menge Wasser verwenden. Wenn zu viel Wasser vorhanden ist, dauert der Process länger, und es ist eine ziemlich lange Zeit erforderlich, um die Flüssigkeit mit Salzsäure zu sättigen. Da ferner in einer verdünnten Nitratlösung die Reaction nicht von selbst beginnt, so muss in einem solchen Falle von Anfang an erwärmt werden. Ist die zugefügte Wassermenge zu gering, und bleibt in Folge dessen ein Theil des Nitrats ungelöst, so wird dieser schwieriger von Salzsäure angegriffen. Auch genügt in diesem Fall die sich lösende Salzsäure nicht immer, um eine vollständige Zersetzung des Nitrats herbeizuführen.

Die Nitratlösung muss in der Kälte mit Salzsäure gesättigt werden und zwar derart, dass Salzsäure immer in starkem Ueberschuss gegenüber dem Nitrat vorhanden ist. Um die Sättigung nicht zu verlieren, hält man während der ganzen Operation einen schwachen Salzsäurestrom im Gang. Werden diese Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass Salpetersäure unzersetzt übergeht.

Das Einleitungsrohr in den ersten Condensator führt man zweckmässig bis zu der Oberfläche der Flüssigkeit. Der Condensator wird entweder gekühlt oder eine Erhitzung desselben dadurch vermieden, dass man eine genügend lange Verbindungsröhre zwischen dem Kolben und dem Condensator anbringt.

Eine Berührung des Chlors mit Kautschuk ist zu vermeiden. Ebenso dürfen bei der Verbindung des Kolbens mit dem Kohlensäure- und dem

Salzsäureapparat keine langen Kautschukschläuche verwandt werden, da dieselben vermöge der Diffusion Luft in den Apparat eintreten lassen.

Es ist zu empfehlen, keinen grossen Ueberschuss von Jodkalium anzuwenden, und weiter geboten, nach Beendigung des Versuchs das Jod sofort zu titriren, damit durch die Einwirkung von Salzsäure auf Jodkalium nicht ebenfalls freies Jod gebildet wird.

Die von den Verfassern mitgetheilten Beleganalysen zeigen, dass die Methode sehr genaue Resultate liefert, namentlich auch bei Anwendung sehr kleiner Mengen von Nitrat und in Gegenwart verhältnissmässig grosser Mengen fremder Salze. Die Methode erscheint daher auch anwendbar zur Bestimmung der Nitrate in dem Abdampfungsrückstand von Wasser.

Das Verfahren ist naturgemäss nicht anwendbar in Gegenwart von oxydirenden Substanzen, wie Nitriten, Chloraten, Jodaten, Chromaten, ebensowenig in Gegenwart von reducirenden Stoffen, wie Sulfiden und anderen. Dagegen ist die Anwesenheit von Carbonaten, Chlorüren und Bromüren ohne Nachtheil. Eine Zugabe von etwas Bromkalium ist sogar von günstigem Einfluss, indem dieselbe zur Folge hat, dass die Reaction, selbst bei geringen Mengen von Nitrat, ohne Erwärmen beginnt. Ist jedoch viel Bromkalium zugegen, so bildet sich von Anfang an auf der Oberfläche der Lösung eine Decke von Chlorkalium, welche die Einwirkung der Salzsäure auf die Gesammtmenge des Nitrats verhindert und ein Schütteln des Kolbens nöthig macht.

Da der etwas complicirte Apparat die Einführung der Methode in manchen Laboratorien erschwert, haben die Verfasser durch Abänderung der Methode dieselbe zu vereinfachen gesucht. Nach der ersten Abänderung wird die gasförmige Salzsäure durch rauchende Salzsäure ersetzt, welche man in kleinen Mengen durch einen auf dem Kolben befestigten Trichter mit Hahn allmählich zufliessen lässt. Die in dieser Weise angestellten Versuche ergaben jedoch weniger befriedigende Resultate, als bei Anwendung von gasförmiger Salzsäure. Es wurden gefunden bei Anwendung von 2 *mg* Kaliumnitrat 1,7 *mg* und bei Anwendung von 116 *mg* Kaliumnitrat 110 *mg*.

In einer zweiten Modification versuchten die Verfasser das Jodkalium direct mit dem Nitrat in den Kolben zu bringen und hofften bei Anwendung eines Kolbens mit langem Hals und einem Kühlapparat die Volhard'schen Condensatoren umgehen zu können. Diese Abänderung erwies sich jedoch nicht als vortheilhaft, da sich Jod durch

den Gasstrom verflüchtigte. Es zeigte sich indessen hierbei, dass die Gegenwart von Jodüren der Anwendung des Verfahrens nicht im Wege steht; selbstverständlich muss jedoch nach beendigter Reaction [1]) zur Bestimmung des Jods der Rückstand des Kolbens mit dem Inhalt der Condensatoren vereinigt werden.

Das beschriebene Verfahren kann in der gleichen Weise auch zur Bestimmung der Chlorate in Anwendung gebracht werden, und zwar ergeben sich hierbei noch günstigere Resultate, wie bei den Nitraten. Die Zersetzung der Chlorate erfolgt nach der bekannten Formel:

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl,$$

so dass also 6 Atome Chlor, respective Jod, einem Molecül Kaliumchlorat entsprechen. Die Reaction wird selbst in äusserst verdünnten Lösungen der Chlorate bereits durch die Wärme eingeleitet, welche bei Sättigung der Lösung mit Salzsäure erzeugt wird. Das vollständige Austreiben der Luft durch Kohlensäure und mehr noch der Quecksilberverschluss sind hier nicht unbedingt erforderlich, obschon die während der Operation in dem Apparate vorhandene Luft auf die sich bildende Jodwasserstoffsäure einwirken kann.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Reactionen zur Unterscheidung von Tannin und Gallussäure [2]) macht J. Napier Spence [3]) folgende Mittheilungen:

Bleiacetat erzeugt in den Lösungen beider Säuren Niederschläge. Nach Guyard [4]) soll das Bleigallat bei Zusatz von Essigsäure sich auflösen, während Bleitannat ungelöst bleibt. Nach dem Verfasser ist aber das Löslichkeitsverhältniss beider Niederschläge zu Essigsäure zu wenig verschieden, als dass diese Reaction zur Trennung der beiden Säuren dienen könnte.

---

[1]) Das Ende der Operation ist schwer zu erkennen wegen der Färbung durch Jod.

[2]) Vergl. hierzu die entsprechenden früheren Artikel in dieser Zeitschrift, namentlich auch 28, 351.

[3]) Journal of the society of chemical industry 9, 1114.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift 24, 274

Bleinitrat gibt mit Gallussäure keinen Niederschlag, dagegen mit Tannin, letzterer ist aber in Gallussäure löslich. In einem Gemenge beider Säuren wird daher Bleinitrat nur dann einen bleibenden Niederschlag erzeugen, wenn Tannin im Ueberschuss vorhanden ist und nur dieser Ueberschuss wird ausgefällt.

In derselben Weise verhalten sich Alkaloide, Gelatine und Stärke, die mit Tannin in Gallussäure lösliche Niederschläge liefern. Ostermeyer wendet nach Wagner's Verfahren [1]) Cinchonin unter Benutzung von Fuchsin als Indicator an. Da aber der mit Cinchonin in Tanninlösungen erzeugte Niederschlag im Ueberschuss von Gallussäure löslich ist und nach den Angaben von Spence das Fuchsin sowohl mit Tannin als auch mit Gallussäure Fällungen liefert, so erscheint auch diese Methode unzuverlässig.

Dagegen fällen ammoniakalische Lösungen von Kupfer- oder Nickelsulfat nur Tannin, infolge dessen lässt sich mittelst dieser Metalle eine Trennung von Tannin und Gallussäure bewirken.[2])

Ziemlich zufriedenstellend ist die von Young [3]) angegebene Farbenreaction mit Cyankalium. Dasselbe liefert mit Gallussäurelösungen eine carmoisinrothe Färbung, ist dagegen ohne jegliche Einwirkung auf Tannin. In Gemischen beider Säuren bewirkt das Tannin einen Uebergang der rothen Färbung in's Gelbe und zwar so, dass der Farbenton von dem Verhältniss zwischen Gallussäure und Gerbsäure abhängt. Fügt man daher zu einer Gallussäurelösung von bekanntem Gehalt eine gewisse Menge Cyankalium und setzt alsdann so lange von einer bekannten Tanninlösung hinzu, bis dieselbe Farbennuance wie bei der zu untersuchenden Probe erhalten wird, so lässt sich eine annähernde Bestimmung beider Säuren erzielen.

Nach Gerland [4]) fällt Brechweinstein bei Gegenwart von Salmiak, welcher die Fällung von Gallussäure verhindern soll, nur Tanninlösungen. Verfasser findet dagegen, dass durch Brechweinstein nur in verdünnten Lösungen von Gallussäure kein Niederschlag erzeugt wird, in concentrirten Lösungen wird er auch durch die Anwesenheit von Chlorammonium nicht verhindert.

---

[1]) Diese Zeitschrift **5**, 1.

[2]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **1**, 104.

[3]) Diese Zeitschrift **23**, 227; vergl. auch diese Zeitschrift **28**, 351.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **2**, 419.

Spence hat auch die von E. Guenez[1]) empfohlene Methode geprüft. Er findet im Gegensatz zu diesem, dass bei der Titration von Brechweinstein mittelst Tanninlösung bei Gegenwart des Farbstoffes Vert Poirier 4 J E der entstehende Niederschlag sich nicht zusammenballt, so dass die Farbe, respective die Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit, sich nicht erkennen lässt. Nach Zusatz von 20 *cc* der Normaltanninlösung auf 10 *cc* der Brechweinsteinlösung in der von Guenez vorgeschriebenen Weise, fügte Verfasser auf einmal 10 *cc* der Tanninlösung unter stetem Aufkochen der Lösung hinzu. Der frühere voluminöse Niederschlag ging hierbei in eine mehr pulvrige Form über, jedoch wurde die überstehende Flüssigkeit auch nach einem Verbrauch von 50 *cc* der Tanninlösung nicht farblos, dagegen konnte in der klaren Flüssigkeit ein Ueberschuss von Tannin nachgewiesen werden.

Der Verfasser glaubt, dass bei der Titration zwei verschiedene Formen von Niederschlägen entstehen, von denen sich besonders die spätere nicht nach den Angaben von Guenez verhält. Auch konnte Spence mit einem Gemisch von Tannin und Gallussäure keinen Niederschlag erhalten, erst bei Zusatz einer überschüssigen Menge von Tannin wurde dieser Ueberschuss gefällt.

Zum Nachweis von Saccharin empfiehlt D. Vitali[2]) drei verschiedene Methoden.

In allen Fällen wird zunächst in geeigneter Weise das Saccharin isolirt und dann seine Identität nachgewiesen.

Zu diesem Zwecke kann man die erhaltene, näher zu prüfende Substanz mit dem 3—4 fachen Volum gelöschten Kalkes mischen und langsam in einer Glasröhre auf Rothgluth erhitzen. Es entsteht Ammoniak, Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Phenol, das sich in kleinen Tröpfchen an den kälteren Stellen des Rohres condensirt. Die ersteren drei Producte lassen sich nach den üblichen Methoden erkennen. Zum Nachweis des Phenols dient eine neue vom Verfasser angegebene Farbenreaction.

Einige Krystalle Kaliumchlorat werden vorsichtig in einige Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure gelegt. Von dieser Lösung bringt man einen Tropfen in eine Porzellanschale und taucht einen Glasstab,

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 467.

[2]) L'Orosi **14**, 109; durch Chem. Centralblatt (IV. F.) **3**, II, 91.

der mit dem oben erwähnten condensirten Producte befeuchtet ist, hinein. Es entsteht eine grüne Färbung, die dann intensiv blau wird.

Die zweite Methode besteht in der Behandlung des isolirten Saccharins mit concentrirter Schwefelsäure. Es bildet sich Benzoësäure, die sich nach einem früher vom Verfasser angegebenen Verfahren nachweisen lässt.

Die dritte Methode ist die gleiche wie die von Schmitt und Pinette[1]) angegebene durch Erhitzen mit Aetznatron. Es entsteht Ammoniak, Salicylsäure und Schwefelsäure.

Zur Erkennung von Isocholesterin bringt E. Schulze[2]) die Farbenreactionen in Vorschlag, welche dasselbe mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt. Löst man in der Wärme das Isocholesterin in Essigsäureanhydrid, lässt erkalten und fügt einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Lösung bald gelb, welche Färbung nach einiger Zeit in eine rothgelbe übergeht. Ausserdem zeigt die Flüssigkeit grüne Fluorescenz.

Löst man das Isocholesterin in Chloroform und fügt dann Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hinzu, so treten dieselben Farbenerscheinungen auf.

Diese Reaction ist sehr empfindlich, mittelst derselben lässt sich noch 1 *mg* Isocholesterin nachweisen. Eine Lösung von 1 *mg* Isocholesterin in 2 *cc* Chloroform gab nach Zusatz von 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure noch starke Färbung.

Cholesterin liefert mit denselben Agentien ebenfalls Färbungen, die aber vollkommen verschieden von denen des Isocholesterins sind.

H. Burchard[3]) ist zu ähnlichen Resultaten gelangt, jedoch gibt derselbe an, dass er mit dem aus Lanolin dargestellten Isocholesterin und den obigen Reagentien eine »dunkelgrüne Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz« erhalten habe.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 396.

2) Zeitschr. f. physiologische Chemie **14**, 522.

3) H. Burchard, Beiträge zur Kenntniss der Cholesterine, Inaugural-Dissertation, Rostock 1889.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Verseifung von Fetten und Estern überhaupt haben A. Kosel und K. Obermüller[1]) das Natriumalkoholat empfohlen, welches schon in der Kälte vollständige Umsetzung bewirkt und dabei in der Regel die Natronseife der vorhandenen Säuren und den freien Alkohol des Esters liefert.

A. Kosel und M. Krüger[2]) haben den Process näher studirt und auch für die praktische Anwendung genauer ausgebildet. Es soll daher im Nachstehenden über beide sich ergänzenden Arbeiten zusammen berichtet werden.

Die Anwendung des Verfahrens auf Wallrath in ätherischer Lösung lieferte ganz dem Angegebenen entsprechend palmitinsaures Natron und Cetylalkohol.

Bei der Behandlung von Salicylsäure-Phenylester (Salol) mit Natriumäthylat, und ebenso auch mit Natriumamylat erhielten die Verfasser eine Umsetzung unter Bildung von Salicylsäure, Phenol und dem Salicylsäureester des betreffenden mit Natron verbunden gewesenen Alkoholradicals.

Unter gewissen Umständen konnten auch bei der Verseifung von Fetten, z. B. bei Hammeltalg, als intermediäre Producte die Aethyl- respective Amylester der in dem Fett vorhandenen Säuren erhalten werden.

Die ganz zu Ende geführte Verseifung von Fetten und Estern nach diesem neuen Princip hat vor dem bisher üblichen Verfahren mit alkoholischer Kalilauge den Vorzug, dass die Seife sich als leicht filtrirbarer Niederschlag abscheidet. Man kann auf diese Weise die neben den Fetten vorhandenen in Aether löslichen Stoffe z. B. das Cholesterin bequem gewinnen.

Hier sei erwähnt, dass sich das Wollfett, welches sich sonst nur ausserordentlich schwer zersetzt (es bedarf einer 24—48 stündigen Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 100—120° im zugeschmolzenen Rohre) bei 24 stündigem Stehen mit Natriumalkoholat in der Kälte vollständig verseift. Die Seife scheidet sich in diesem Falle nicht in fester, sondern in gallertartiger Form ab. Um sie von Cholesterin und

---

[1]) Zeitschr. f. physiologische Chemie **14**, 399.
[2]) Zeitschr. f. physiologische Chemie **15**, 321.

Isocholesterin zu befreien, muss man sie längere Zeit mit Aether unter Anwendung der Saugpumpe auswaschen.

Auch zur Entscheidung der Frage, ob eine Substanz ein Ester ist oder nicht, kann diese Verseifungsform wichtige Dienste leisten.

Die Verseifung von Fetten mit Natriumalkoholat ist sowohl in alkoholischer als auch aetherisch-alkoholischer Lösung eine vollständige. Im letzteren Falle löst man 5 *g* des Fettes in Aether und fügt die zur Verseifung hinreichende Menge Natriumalkoholat (enthaltend 0,5 bis 0,7 *g* Natrium) allmählich und unter gutem Umschütteln hinzu.

Der Verbrauch an Natrium ist fast gleich dem theoretisch berechneten, jedoch ist es stets zweckmässig, die zwei- bis dreifache Menge anzuwenden.

Die Zeitdauer der Verseifung ist abhängig von der Menge des Alkohols und des darin gelösten Natriums. Benutzt man concentrirte Alkoholatlösungen und einen grösseren Ueberschuss, so ist die Verseifung in kurzer Zeit beendet. Sie wird noch dadurch beschleunigt, dass man den Alkohol, der Fett und Alkoholat enthält, verdunstet und den Rückstand kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Letzteres empfiehlt sich besonders in den Fällen, wo es sich um die Bestimmung von Fettsäuren handelt.

Die Ausführung der Fettsäure-Bestimmung in Fetten gestaltet sich folgendermaassen.

Die zur Verseifung nöthige Lösung von Natriumalkoholat ist jedesmal frisch zu bereiten. Man löst zu diesem Zweck 5 *g* Natrium in 100 *cc* absolutem Alkohol ohne zu kühlen in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben auf. Nöthigenfalls füllt man mit absolutem Alkohol wieder auf 100 *cc* auf; 10 *cc* dieser Lösung genügen zur Verseifung von 5 *g* Hammelfett, für Butterfett nimmt man 15 *cc*.

Zur Analyse wägt man etwa 5 *g* des geschmolzenen Fettes mit Hülfe einer Pipette in einen Kolben von 250 *cc* Inhalt ab, übergiesst mit 10—20 *cc* absolutem Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade bis das Fett wieder geschmolzen ist und fügt 10—15 *cc* obiger Alkoholatlösung hinzu. Das Fett löst sich sofort. Man verjagt auf stark siedendem Wasserbade den Alkohol, indem man den Kolben schief stellt und erhitzt die trockene Seife noch kurze Zeit. Hierauf löst man die Seife in 100 *cc* Wasser und verfährt im Uebrigen nach den Hehner-schen Vorschriften. [1])

[1]) Diese Zeitschrift **16**, 145.

Verseifungsversuche, welche die Verfasser sowohl mit alkoholischer Kalilauge als auch mit Natriumalkoholat anstellten, ergaben vollständig übereinstimmende Resultate.

Ueber die Bestimmung von Gerbsäure liegen wiederum mehrere Arbeiten vor.

Samuel J. Hinsdale[1]) hat sein früher angegebenes colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäure in Rinden[2]) in der Art vervollkommnet, dass er nicht mehr nur die durch Extraction der Rinde erhaltene Lösung direct mit seiner »Eisenlösung« prüft, sondern in gleicher Weise auch eine mit Alaun und Gelatinelösung von Tannin befreite Lösung mit einer Gallussäurelösung von bekanntem Gehalte in Bezug auf die mit der Eisenlösung hervorgebrachte Färbung vergleicht. Man erhält so einen Werth für Gallussäure, der, von dem Gesammtwerthe für Gerbsäure und Gallussäure abgezogen, die Menge der Gerbsäure ergibt.

R. Koch[3]) hebt hervor, von welcher Bedeutung bei dem gewichtsanalytischen Verfahren die Beschaffenheit des angewandten Hautpulvers ist und glaubt, dass eine Hauptursache der so häufig vorkommenden Differenzen die Anwendung ungleichartiger Hautpulversorten ist.

Der Verfasser führt aus, dass das Hautpulver in gleicher Weise wie die gereinigte und entsprechend vorbereitete Thierhaut wirken muss. Wie diese bei dem Gerbprocess dadurch in Leder verwandelt wird, dass sie aus der wässerigen Gerbbrühe die hierfür nöthigen Stoffe auf ihre Faser niederzuschlagen im Stande ist, so muss auch bei der Analyse ein gutes Hautpulver alle die betreffenden Substanzen absorbiren können. Daher darf zur Darstellung von Hautpulver nur gereinigte Blösse verwandt werden, und es ist sehr darauf zu achten, dass diese nicht schon einem beginnenden Fäulnissprocesse unterlegen ist.

Zur Darstellung des Hautpulvers verwende man nur beste, frische, mit Kalk enthaarte Blösse, wässere dieselbe nur möglichst kurze Zeit in einem möglichst kalten Wasser und suche durch mechanische Bearbeitung die Reinigung derselben von Kalk u. s. w. zu beschleunigen. Auch das Trocknen der Blösse muss durch vorhergehendes mechanisches Ent-

---

[1]) Chemical News **64**, 51.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 365.
[3]) Dingler's polytechnisches Journal **280**, 141.

fernen des aufgenommenen Wassers thunlichst beschleunigt und das erste Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an einem luftigen Orte vorgenommen werden.

Der Verfasser verlangt von einem für die Analyse brauchbaren Hautpulver die Erfüllung folgender Bedingungen:

1) Ein gutes Hautpulver muss gut gemahlen, d. h. von feiner, wolliger Beschaffenheit sein.

2) Es muss eine weisse, nicht ins Graue, sondern mehr ins Gelbliche spielende Farbe besitzen, auch wenn es mit Wasser gewaschen, abgepresst und nochmals getrocknet wurde. Dabei dürfen die durch Abpressen erhaltenen, in kleine Stücke zertheilten Ballen in Folge eines zu hohen Gehaltes an leimartigen Zersetzungsproducten nicht zu fest verkleben und eine gewissermaassen hornige Beschaffenheit erhalten, sondern mehr porös und zwischen den Fingern zerreiblich bleiben.

3) Auch im ungereinigten Hautpulver, direct durch Vermahlen der in Stücke geschnittenen, an der Luft getrockneten Blösse erhalten, dürfen die in Wasser löslichen organischen Substanzen eine gewisse Menge nicht überschreiten, wenn nicht von vornherein der Verdacht gerechtfertigt sein soll, dass der Zersetzungsprocess bereits zu weit vorgeschritten war. 16 bis 18 *mg* pro 50 *cc* Hautfiltrat (7 *g* Hautpulver im Hautfilter mit 100 *cc* Wasser behandelt) dürfte für den organischen Verdampfungsrückstand etwa die Grenze sein, wo anzunehmen ist, dass der Zersetzungsprocess die Faser noch nicht zu stark beeinflusst hat, und durch nochmalige Reinigung mit Wasser ein Hautpulver erhalten wird, dessen Absorptionsfähigkeit als normal angesehen werden kann.

4) Der Geruch eines in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrten Hautpulvers darf vor allen Dingen kein auf einen vorgeschrittenen Fäulnissprocess hindeutender sein.

Der Verfasser hat mit verschiedenen Hautpulvern des Handels Gerbstoffbestimmungen ausgeführt, wobei er ein von ihm selbst dargestelltes als Norm annahm. Es zeigten sich hierbei sehr bedeutende Differenzen, doch waren diese nicht nur durch das betreffende Hautpulver bedingt, sondern auch durch das untersuchte Gerbmaterial. Die Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Hautpulver war eben gegen die einzelnen Gerbmaterialien sehr verschieden.

R. L. Whiteley und J. T. Wood[1]) haben Beobachtungen über den Einfluss der Verdünnung auf das Resultat der Loewenthal'schen

---

[1]) Journal of the society of chemical industry **10**, 523.

Gerbstoffbestimmungsmethode mitgetheilt. Es ergibt sich aus denselben, dass, wenn die Menge des Gerbstoffs unter ein gewisses Maass herabsinkt, ein verhälnissmässig viel grösserer Chamäleonverbrauch stattfindet.

So fanden die Verfasser z. B. bei einem Sumachauszug, (bei welchem 8*g* pro Liter verwandt waren) ohne Verdünnung der Lösung 17,97 % Gerbstoff für den ursprünglichen Sumach. Bei der Verdünnung des Extractes auf's Doppelte wurden 19,68 % und bei der Verdünnung auf's Achtfache wurden 25,89 % gefunden.

Die Verfasser rathen deshalb, die Lösungen so concentrirt anzuwenden, dass ihr Chamläeonverbrauch etwa 1,8—2 *g* Gerbstoff pro Liter entspricht. Wenn gewöhnlich die Neigung vorhanden ist schwächere Lösungen anzuwenden, so rührt das von der Regel her, dass der Gesammtverbrauch an Chamäleon höchstens die anderhalbfache Menge der für die Indigolösung allein verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern betragen solle. Nach Whiteley und Wood kann man ohne einen Fehler zu begehen bis zu der $1^3/_4$ fachen Menge gehen, so dass es gar nicht nöthig ist, so sehr verdünnte Gerbstofflösungen zu verwenden.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Die Untersuchung der Luft von Gährungsbetrieben auf Mikroorganismen führt P. Lindner [1]) aus, indem er an jeder Stelle des Betriebes, welche unsicher erscheint, 3 sterilisirte Glascylinder nebeneinander eine Stunde lang geöffnet aufstellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird der erste Cylinder mit sterilisirter Würze, der zweite mit Würzegelatine, der dritte mit Fleischsaftgelatine unter Anwendung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln beschickt; jeder Cylinder, wie bei bakteriologischen Arbeiten üblich, mit sterilisirtem Watte-Bäuschchen verschlossen und in den beiden letzten Cylindern die Gelatine wie bei

---

1) Wochenschrift für Brauerei **4**, 733 u. 878; Dingler's pol. Journ. **267** 76 und 414.

den bekannten Esmarch'schen Röhrenculturen (Rollgläsern) nach gleichmässiger Vertheilung über die Wandungen zum Erstarren gebracht. Die zur Vermeidung des Eintrocknens eventuell noch besonders abzuschliessenden Culturen werden dann in gewohnter Weise beobachtet. Die Fleischgelatine wird noch ausser der Würzegelatine verwendet, weil die meisten Bakterienkeime durch die Wirkung der Hopfenbestandtheile in der Würze nicht recht zur Entwickelung kommen.

Um Salicylsäure in Bier und ähnlichen Flüssigkeiten nachzuweisen und zu bestimmen, schüttelt H. Elion[1]) etwa 100 *cc* des Untersuchungsobjectes nach Zugabe von etwas Schwefelsäure mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Aether, entzieht dem Aether seinen Gehalt an Salicylsäure durch Schütteln mit kleinen Mengen Wasser, welchem etwas Aetzalkali zugegeben ist, und neutralisirt die so erhaltene wässerige Lösung mit Salzsäure. Ein Theil dieser Flüssigkeit gibt bei Gegenwart von Salicylsäure die bekannte Färbung mit Eisenchlorid. Tritt dieselbe — insbesondere bei Gegenwart geringer Mengen des gesuchten Körpers — nur undeutlich auf, so säuert man die Flüssigkeit an und schüttelt mit verhältnissmässig kleinen Mengen Aether aus. Die ätherische Lösung lässt man bei nur wenig erhöhter Temperatur verdunsten, löst den Rückstand in Wasser und prüft nun mit Eisenchlorid.

Man erhält so die Salicylsäure immer noch nicht rein. Elion bestimmt daher die Menge derselben durch Ueberführen in Tribromphenol.

Zu diesem Zwecke wird das Bier viermal mit dem doppelten Volumen Aether ausgeschüttelt,[2]) der Aether zuerst mit Aetzalkalilösung ausgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingedunstet, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und zu überschüssiger Bromlösung gesetzt. Nach Zugabe von Jodkalium und etwas Stärkekleister wird so viel Natriumsulfit, als zur Bindung des freien Jods erforderlich, zugefügt und dann das Ganze im Wasserdampfstrome so lange destillirt, als noch Tribromphenol übergeht.

---

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **7**, 211; im Sonderabdruck eingesandt.

[2]) Man verwendet zu jeder neuen Ausschüttelung den von der vorhergehenden erhaltenen Aether, nachdem man demselben durch Alkali die aufgenommene Salicylsäure entzogen hat.

Dem Destillat wird das ganze gebildete und durch die Destillation gereinigte Tribromphenol durch Schütteln mit Aether entzogen und der Verdunstungsrückstand [1]) der ätherischen Lösung über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht desselben lässt sich die Menge der vorhanden gewesenen Salicylsäure berechnen. Die so erhaltenen Ergebnisse waren zufriedenstellend.

Verfasser hatte zuerst die Menge der bei Ueberführung der Salicylsäure in Tribromphenolbrom nach der Gleichung

$$C_6 H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} + 4 Br_2 = C_6 H_2 Br_3 OBr + 4 HBr + CO_2$$

entstehenden Bromwasserstoffsäure (jodometrisch) zu bestimmen versucht, fand aber dass die Ergebnisse bei Untersuchung von Bier erheblich zu hoch ausfielen, weil Bierbestandtheile störend wirkten. Bei der Destillation des Tribromphenoles werden die störenden Bestandtheile beseitigt.

Ueber die Veränderungen des Bieres in Flaschen hat A. Hilger [2]) Versuche angestellt, welche zeigen, dass Biere von normaler Beschaffenheit, die unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln gefüllt und aufbewahrt werden, längere Zeit unverändert bleiben oder nur geringe Veränderungen, speciell in der Acidität, zeigen. Bierproben, welche bei mangelhafter Probenahme nicht in entsprechender Verpackung vorgelegt werden, sollten von dem Sachverständigen nicht zur Untersuchung angenommen werden.

Zur Bestimmung der Thonerde im Wein verdampft L'Hôte [3]) 250 *cc* des Untersuchungsobjectes in einer Platinschale zur Syrupdicke, versetzt mit Schwefelsäure und verascht nach stattgehabter Verkohlung im Muffelofen bei niedriger Temperatur. Die weissgebrannte Asche wird in einem Kolben mit 15 *cc* Salpetersäure aufgeschlossen, der Flüssigkeit werden 100 *cc* einer Lösung von molybdänsaurem Ammon [4]) zugesetzt und das Ganze wird zum Sieden erhitzt. Man filtrirt von dem Niederschlage ab, wäscht denselben mit verdünnter (1 : 100) Salpetersäure und versetzt das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuss. Das Molybdän bleibt hierbei in Lösung, während

---

[1]) Um ein Herauskriechen des Tribromphenols über die Wände des betreffenden Gefässes zu verhindern, muss man die Aetherdämpfe mit Hülfe einer Wasserluftpumpe dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit absaugen.

[2]) Archiv für Hygiene; im Sonderabdruck vom Verfasser eingesandt.

[3]) Comptes rendus **104**, 853.

[4]) Welche 50 *g* Molybdänsäure im Liter enthält.

Eisen und Thonerde gefällt werden. Der Niederschlag wird gesammelt, im Platinschiffchen geglüht, letzteres mit Inhalt zur Reduction des Eisens im Wasserstoffstrom erhitzt und nach dem Erkalten in einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff gebracht, in welchem es bei dunkler Rothgluth bis zur Verflüchtigung des Eisens erhitzt wird. Da der weisse Rückstand im Schiffchen Spuren von Kieselsäure enthalten kann, wird er mit Fluorwasserstoffsäure und einem Tropfen Schwefelsäure gemischt, und dann geglüht. Die im Glührückstand verbleibende Thonerde wird gewogen. Der Verfasser fand so in 8 Proben gegypster und nicht gegypster Weine von 0 bis 36 *mg* Thonerde. Sowohl der Wein, welcher keine, sowie derjenige, welcher 36 *mg* Thonerde enthielt, war nicht gegypst.

Spirituntersuchung. Ueber die Untersuchungsmethoden, welche die Schweizerische Alkoholverwaltung zur Spirituntersuchung anwendet, entnehme ich dem Berichte des Bundesrathes an die Bundesversammlung, betreffend die Geschäftsführung und die Rechnung der Alkoholverwaltung pro 1890, vom 25. Mai 1891, das Folgende:

Zum Nachweis von Aldehyden (in der Hauptsache Reactionen auf Vorbrandproducte) wird ausschliesslich die Reaction mit salzsaurem Metaphenylendiamin angewendet. Zur Ausführung derselben werden 10 *cc* 95 procentigen Sprits mit 1 *cc* 10 procentiger Lösung des Reagens versetzt. Durch Vergleich der Intensität der hierbei erzielten Farbenreaction mit in Reagensgläsern eingeschmolzenen Farbstofflösungen, deren Färbungen genau gleich gestimmt worden waren mit den bei bestimmten Gehalten [1]) erzielten Reactionen, schätzt man die Menge der vorhandenen Aldehyde. Mit salzsaurem Metaphenylendiamin lässt sich die Anwesenheit von 0,01 Volumen-Promille Aldehyd noch sicher erkennen.

Zur Prüfung auf Furfurol dient die Reaction mit Anilin und Salzsäure, oder mit Xylidin und Essigsäure; bei der in analoger Weise wie oben ausgeführten colorimetrischen Schätzung werden 2 *cc* Reagens zu 10 *cc* 95 procentigem Sprit gefügt.

Die beschriebenen Reactionen genügen zur Charakterisirung des Sprits, [2]) jedoch nicht zur Unterscheidung desselben in Feinsprite, Prima-

[1]) 0,01—0,02—0,05—0,07—0,1—0,15—0,2—0,3—0,4—0,7—1,0—1,5—2,5—5 Volumen-Promille.

[2]) Die Alkoholverwaltung unterscheidet entsprechend der Praxis der Rohspiritusrectification:

1. Den Vorbrand. Derselbe ist ein Gemisch aus Aethylalkohol und niedriger siedenden Nebenproducten.
2. Den Sprit. Derselbe besteht hauptsächlich aus Aethylalkohol, enthält

Sprite und Weinsprite. Hierzu leistet die Barbet'sche Permanganatmethode recht brauchbare Dienste. Bei Ausführung derselben werden 50 *cc* des zu untersuchenden, auf 95 Grad gestellten Sprits mit 1 *cc* einer 0,2 pro Mille Kaliumpermanganat enthaltenden Lösung versetzt und die Zeit bestimmt, welche bis zur Entfärbung des Gemisches verläuft. Die Methode beruht darauf, dass Aethylalkohol nur sehr langsam auf Permanganat einwirkt, während die Verunreinigungen im Sprit Permanganat rasch reduciren, doch ist die Entfärbungsdauer bei den verschiedenen in Betracht kommenden Nebenproducten des Alkohols sehr verschieden. Nichtsdestoweniger lässt die Entfärbungsdauer Schlüsse zu in Bezug auf die Gesammtheit der auf Permanganat einwirkenden Stoffe, und man kann mit Hülfe derselben die Sprite charakterisiren, vorausgesetzt jedoch, dass dieselben nicht in hölzernen Gebinden gelagert waren und aus denselben organische Stoffe aufgenommen hatten.

Die Anforderungen, welche die Schweizerische Alkoholverwaltung vorläufig an die verschiedenen Sprit-Classen stellt, sind nun folgende: Wein- und Primasprite sollen bei der Prüfung mit salzsaurem Metaphenylendiamin keine Reaction geben. Ausserdem sind Weinsprite, welche bei der Permanganatreaction eine Entfärbungsdauer von weniger als 30 Minuten aufweisen und Primasprite, die sich in weniger als 15 Minuten entfärben, zu beanstanden. Feinsprite, welche mehr als 0.30 Volumen-Promille Aldehyd zeigen, oder die Permanganatlösung in weniger als 1 Minute entfärben, werden als ungenügend betrachtet. Sämmtliche Sprite sollen frei von Furfurol sein.

Im Anschluss hieran möchte ich auf das von Emil Bauer verfasste Hand- und Hülfsbuch »Gährungstechnische Untersuchungsmethoden für die Praxis der Spiritus- und Presshefe-Industrie« [1]) aufmerksam machen.

---

aber noch eine mehr oder minder beträchtliche Menge von niedriger und höher siedenden Producten.

3. Den Nachbrand, aus Aethylalkohol und höher siedenden Producten bestehend.

4. Das mit Wasser in der Rectificir-Blase zurückbleibende Fuselöl.

Der Sprit wiederum wird in Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf zerlegt, der Mittellauf enthält keine, oder nur verschwindende Mengen Nebenproducte. Der Vor- und Nachlaufsprit oder ein Gemisch desselben mit Mittellaufsprit entspricht der Marke Feinsprit der Alkoholverwaltung, der reine Mittellauf der Marke Primasprit. Ein besonders gut abgebrannter Prima-Sprit heisst Weinsprit.

[1]) 1891. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

Zum Nachweis von Cochenillepräparaten in gefärbten Würsten werden nach A. Klinger und A. Bujard[1]) 20 *g* des feingeschnittenen Untersuchungsobjectes mit einer Mischung aus gleichen Theilen Glycerin und Wasser im siedenden Wasserbade ausgezogen. Hierbei tritt, wenn ein Cochenille-Farbstoff vorhanden ist, schon nach kurzer Zeit eine deutliche Rothfärbung des Lösungsmittels ein. Bei Abwesenheit künstlicher Farbstoffe wird das Glycerin nicht oder höchstens gelblich gefärbt. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt, und mit dem filtrirten Auszug werden, wenn nur geringe Mengen Farbstoff gelöst sind, weitere 20 *g* Wurst in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltene, vollkommen klare, fettfreie, eventuell mehr oder minder stark roth gefärbte Glycerinlösung kann meist unmittelbar spectroskopisch untersucht werden, wobei die für Carminpräparate charakteristischen Absorptionsbänder in allen Fällen deutlich zu erkennen sind, oder es kann aus dieser Lösung in bekannter Weise der Carminlack gefällt, auf einem Filterchen gesammelt und dann in Weinsäure gelöst werden. Man erhält so eine ganz concentrirte Lösung des Farbstoffes, mit welcher die üblichen Reactionen vorgenommen werden können. Die von den Verfassern auf diesem Wege mit positivem Erfolge untersuchten Würste waren angeblich mit Carmin gefärbt.

Ich bemerke hierzu, dass bester Carmin (Naccarat) beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Glycerin und Wasser sich nur schwierig und unvollkommen löst, leicht dagegen nach Zufügung von etwas Ammoniak oder Kaliumcarbonat. (W. L.)

Bestimmung und Untersuchung der Fette. Es ist längst bekannt, dass die Bestimmung der Fette durch Extraction keineswegs stets eine ganz einfache Arbeit ist. So sollen nach einer Angabe von Wilm[2]) Palmkernmehle ihren Fettgehalt bei etwa vierstündiger Extractionsdauer im normal arbeitenden Soxhlet'schen Extractionsapparat nur dann vollständig abgeben, wenn dieselben staubfein gepulvert sind, während andere Presskuchen u. s. w. zur Ermöglichung vollständiger Extraction in demselben Zeitraum nur gröblich gepulvert zu sein brauchen. Mohnkuchen sollen nach P. Bässler[3]) vor der Extraction mit wasserfreiem Aether $2^1/_2$—3 Stunden lang bei 90° C. getrocknet werden;

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 515.
[2]) Landw. Versuchsstationen **32**, 1.
[3]) Ebendas. **36**, 367.

verwendet man dieselben feucht, so erhält man zu hohe Ergebnisse, trocknet man länger oder bei zu hoher Temperatur, so erleidet man durch Uebergang des Oeles in eine ätherunlösliche Modification Verluste. Diese Verluste werden bei Bestimmung eintrocknender Fette natürlich am grössten sein, wie bereits R. Klopsch[1]) für das Leinsamenfett nachgewiesen hat.

W. Maxwell[2]) macht nun auf eine andere Quelle von Unsicherheiten in der Fettbestimmung aufmerksam. Dieselbe leitet sich, wie er und andrerseits E. Schulze gefunden haben, davon her, dass die in den Futtermitteln u. s. w. enthaltenen Lecithine durch Aether allein selbst bei 15stündiger Extraction nur zum kleinen Theil gelöst werden. Man kann durch sechsstündiges Ausziehen des durch Aether erschöpften Extractionsrückstandes mit absolutem Alkohol, Verdunsten des alkoholischen Auszuges zur Trockene und Behandeln des so erhaltenen Rückstandes mit Aether den Rest der vordem in Aether unlöslichen Lecithine in ätherische Lösung bringen. Was überhaupt durch Aether aus den einzelnen Futtermitteln gelöst wird, hat August Stellwaag[3]) zu ermitteln versucht, doch muss ich mich begnügen, auf diese umfangreiche Arbeit hier aufmerksam zu machen.

Bei Untersuchung der Fette selbst — namentlich der trocknenden Oele — hat K. Hazura[4]) ein Verfahren zur Ermittelung der Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren angewendet, welches sich einerseits auf das Verhalten der Bromsubstitutionsproducte[5]) der betreffenden Fettsäuren, andererseits auf deren Verhalten bei der Oxydation mit Kalium-Permanganat stützt. So hat Hazura bei Einwirkung

---

[1]) Diese Zeitschrift **27**, 452.

[2]) American chemical Journal **13**, 13.

[3]) Landw. Versuchsstationen **37**, 135.

[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 312.

[5]) Hierbei möchte ich an die älteren Arbeiten von Edmund J. Mills und Thomas Akitt erinnern, welche 0,1 *g* bis 0.5 *g* wasserfreies Fett in 50 *cc* wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff (nach den ersten Angaben Schwefelkohlenstoff) lösen, mit so viel einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzen, dass nach 15 Minuten noch deutliche Bromfärbung vorhanden ist und dann den Ueberschuss an Brom mit einer Lösung von β Naphtol in Tetrachlorkohlenstoff zurücktitriren. Der so erhaltene Werth für absorbirtes Brom soll dann in ähnlicher Weise als Charakteristikum für das betreffende Fett verwerthet werden, wie etwa die Jodzahl u. s. w. (Journal of the society of chemical industry, **3**, 366).

von Brom auf essigsaure Lösungen der Hanfölsäure neben flüssigen bromirten Producten ein festes erhalten, aus welchem er zwei wohlcharakterisirte Verbindungen isoliren konnte. Die eine schmilzt bei 114—115° C. und ist in Alkohol, Aether, Eisessig sehr leicht löslich. Sie krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Die zweite Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig sehr schwer löslich und krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in mikroskopisch kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 177° C. liegt, und deren Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ entspricht. Erhitzt man nun diese bromirten Verbindungen in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, so wird das Brom durch den nascirenden Wasserstoff eliminirt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern die ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ (Linolsäure) und $C_{18}H_{30}O_2$ (Linolensäure) werden zurückgebildet. Erstere entzieht der Hübl'schen Lösung 4 Atome, letztere 6 Atome Jod. Wenn man nun diese ungesättigten Fettsäuren in ihren alkalischen Lösungen mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht aus Linolsäure Sativinsäure, aus Linolensäure Linusinsäure. Die Sativinsäure ist in Wasser fast unlöslich — 1 Theil löst sich in etwa 1000 Theilen heissen Wassers — in Alkohol ist sie leicht löslich, unlöslich in Aether. Sie schmilzt bei 173° und krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_6$ und ihre weitere Untersuchung ergab, dass sie eine Carboxylgruppe und 4 alkoholische Hydroxylgruppen enthält, also eine fünfwerthige einbasische Fettsäure ist. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Barytsalz ist dagegen unlöslich in Wasser. Durch Behandlung mit nascirendem Jodwasserstoff konnte sie zu gewöhnlicher Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ reducirt werden; die Sativinsäure würde hiernach als Tetraoxystearinsäure aufzufassen sein.

Die Linusinsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, ebenso in Alkohol. In Aether ist sie völlig unlöslich. Sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch kleinen rhombischen Tafeln, welche bei 203° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_8$, sie ist eine einbasische siebenatomige Fettsäure. Ihre Alkalisalze sind im Wasser sehr leicht löslich, das Barytsalz schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Bedenkt man nun ferner, dass bei der Oxydation verdünnter alkalischer Lösungen (abgesehen von den oben beschriebenen Verbindungen)

aus Ricinusölsäure Trioxystearinsäure, aus Oelsäure Dioxystearinsäure, aus Elaidinsäure Isodioxystearinsäure gebildet wird, so sieht man leicht, dass alle diese ungesättigten Fettsäuren bei Oxydation ihrer alkalischen Lösungen mit Permanganat soviel Hydroxyl-Gruppen addiren, als sie freie Valenzen enthalten und hierbei gesättigte Oxyfettsäuren mit unveränderter Anzahl von Kohlenstoffatomen geben.

Diese Regel ist die Grundlage für Hazura's Methode bei Untersuchung von ungesättigten Fettsäuren der Oele und Fette.

Zur praktischen Ausführung einer Untersuchung verseift man das betreffende Fett, löst die Seife in Wasser und fällt die neutral gemachte Lösung mit Bleizucker. Die erhaltenen Bleisalze werden mit Aether ausgezogen, aus den ätherischen Auszügen mit verdünnter Schwefelsäure die ungesättigten Säuren abgeschieden und deren alkalische Lösungen oxydirt. Praktisch verwendete Verfasser z. B. bei der Untersuchung des Leinöles 30 *g* der flüssigen Fettsäuren, verseifte dieselben mit 36 *cc* Kalilauge von 1,27 specifischem Gewicht, löste die Seife in 2 *l* Wasser und versetzte das Ganze langsam unter beständigem Umrühren mit 2 *l* einer 1,5 procentigen Kaliumpermanganatlösung. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelgrün, nach einiger Zeit setzt sich Manganhyperoxyd ab, von welchem die nach einigen Stunden klargewordene Flüssigkeit abfiltrirt wird. Dieses alkalische Filtrat enthält die Kalisalze der entsandenen Oxydationsproducte und wird zur Abscheidung derselben mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der entstehende flockige Niederschlag wird abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Das so erhaltene Säuregemisch (A) wird nun in das Barytsalz verwandelt und dieses mit siedendem Wasser ausgezogen. Der unlösliche Antheil des Barytsalzes von A wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die abgeschiedenen Säuren abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden, mit grossen Mengen kalten Aethers ausgelaugt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers neben unoxydirt gebliebener Leinölsäure die bei 137° schmelzende Dioxystearinsäure. Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Sativinsäure.

Der in Wasser lösliche Antheil des Barytsalzes von A wird concentrirt und dann behufs Abscheidung der Säure mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure ist in den meisten Fällen Linusinsäure, bisweilen gemengt mit kleinen Mengen Isolinusinsäure. Eine Trennung dieser beiden Säuren konnte Verfasser nur durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol bewirken.

Das saure Filtrat von A, welches mit B bezeichnet werden soll, wird mit Aetzkali neutralisirt und je 4 *l* desselben auf etwa 300 *cc* concentrirt, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das ausfallende Säuregemisch C abfiltrirt und, nachdem es lufttrocken geworden, mit Aether ausgelaugt. Der in Aether unlösliche Antheil von C erwies sich als Isolinusinsäure, der in Aether lösliche Antheil enthielt fast nur Azelaïnsäure $C_9 H_{16} O_4$, welche schon ein Zersetzungsproduct der Leinölsäure ist. Aus dem Filtrat von C kann man noch geringe Mengen von Azelaïnsäure und anderen niederen Fettsäuren gewinnen, welche bei der Oxydation der Leinölsäure entstanden sind. Leider bleibt die Ausbeute an den einzelnen Oxyfettsäuren hinter der theoretischen weit zurück,[1]) die Ergebnisse der Oxydationsversuche ermöglichen daher sichere Schlüsse nur bezüglich der qualitativen Zusammensetzung der einzelnen trocknenden Oelsäuren [2]). Wenn man aber die bei der Bromirung dieser Säuren gemachten Erfahrungen und ihre Jodzahlen berücksichtigt, so gelangt man dennoch auch zu einer Vorstellung über die quantitative Zusammensetzung derselben.

---

[1]) 100 *g* der flüssigen Fettsäuren ergeben bei:

Leinöl	Hanföl	Nussöl	Mohnöl	Baumwollsamenöl	
1,2	4	2,5	8,5	23	Dioxystearinsäure $C_{18} H_{34} O_2 (OH)_2$
6,5	24	25	18,5	31,5	Sativinsäure $C_{18} H_{32} O_2 (OH)_4$
20,3	2,5	2	0,3	—	Linusin- uud Isolinusinsäure $C_{18} H_{30} O_2 (OH)_6$

[2]) Da bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Nussöls und Mohnöls entstehen:

Dioxystearinsäure . . $C_{18} H_{34} O_2 (OH)^2$
Sativinsäure . . . . $C_{18} H_{32} O_2 (OH)^4$
Linusinsäure . . . . $C_{18} H_{30} O_2 (OH)^6$
Isolinusinsäure . . . $C_{18} H_{30} O_2 (OH)^6$,

so müssen nach der oben entwickelten Grundregel die flüssigen Fettsäuren der genannten Oele bestehen aus:

Oelsäure . . . . . $C_{18} H_{34} O_2$
Linolsäure . . . . $C_{18} H_{32} O_2$
Linolensäure . . . $C_{18} H_{30} O_2$
Isolinolensäure . . . $C_{18} H_{30} O_2$.

Bei der Oxydation der Cottonölsäure entsteht nur Dioxystearinsäure und Sativinsäure, folglich besteht die Cottonölsäure nur aus Oelsäure und Linolsäure.

Zur Charakterisirung der einzelnen Säuren ist noch zu bemerken, dass die Dioxystearinsäure bei 137° C. schmilzt, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether ist. Sie krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei der mikroskopischen Untersuchung sich aus rhombischen Tafeln bestehend erweisen, deren zwei gegenüberliegende Ecken oft abgestumpft sind. Sie ist eine dreiatomige einbasische Säure. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Barytsalz ist in Wasser unlöslich.

Die Isolinusinsäure schmilzt bei 173—175° C., löst sich schon in der Kälte und ziemlich leicht bei höherer Temperatur in Alkohol, dagegen nicht in Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in mikroskopisch kleinen prismatischen Nadeln. Sie ist eine siebenatomige einbasische Fettsäure, isomer mit der Linusinsäure. Die Alkalisalze der Isolinusinsäure sind in Wasser leicht löslich; das Barytsalz ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Zur Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung der einzelnen Oelsäuren lässt sich noch folgendes bemerken: Bei Bromirung der Leinölsäure entsteht neben 3 anderen Bromproducten das bei 177° schmelzende Linolensäurehexabromid $C_{18} H_{30} O_2 Br_6$, dessen Schwerlöslichkeit in Aether eine annähernde quantitative Bestimmung ermöglicht. Aus 50 *g* Leinölsäure entstanden 20 *g* der bezeichneten Verbindung, was einem Gehalt von 15 % Linolensäure in der Leinölsäure entspricht. Hazura schätzt den Gehalt der Leinölsäure an Isolinolensäure auf 65 %, den an Linolsäure auf 15 %[1]).

Bei Bromirung der Hanfölsäure entstehen auf 7 Theile Linolsäuretetrabromid ($C_{18} H_{32} O_2 Br_4$) 1 Theil Linolensäurehexabromid. Verfasser schätzt die Zusammensetzung der Hanfölsäure auf 70 % Linolsäure, 15 % Linolen- und Isolinolensäure, 15 % Oelsäure.

Da bei Bromirung der Nussölsäure nur sehr geringe Mengen Linolensäurehexabromid entstehen, so kann man deren Zusammensetzung auf 80 % Linolsäure, 13 % Linolen- und Isolinolensäure und 7 % Oelsäure schätzen. Bei der Oxydation von Mohnölsäure entstehen nur äusserst geringe Mengen von Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_8$, aber ziemlich viel Dioxystearinsäure; bei der Bromirung wird fast kein Linolensäure-

1) Mulder's Linoleïnsäure ist nach Hazura ein Gemenge aus drei ungesättigten Säuren mit dem Kohlenstoffkern C_{18}.



hexabromid gebildet. Man kann daher annehmen, dass die Mohnölsäure aus 30 % Oelsäure, 65 % Linolsäure und 5 % Linolen- und Isolinolensäure besteht. Die Cottonölsäure (Baumwollsamenölsäure) besteht nur aus Linolsäure und Oelsäure, ihre Jodzahl ist 143, diejenige der Linolsäure 181,4 und die der Oelsäure 90; man kann hiernach 40 % Oelsäure und 60 % Linolsäure in der Cottonölsäure annehmen.

Die bei Analyse der Fette im Allgemeinen interessante Frage, wie sich Mischungen von Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure bei Verseifung mit unzureichenden Mengen Alkali verhalten, hat Anton Thum[1]) auf Grund seiner Versuche dahin beantwortet, dass kein merklicher Unterschied zwischen der Verwandtschaft der Oelsäure und der festen Fettsäuren gegen Kali besteht. Des weiteren fand Thum, dass beim Ranzigwerden von Palmöl und Olivenöl Oelsäure und feste Fettsäuren fast genau in demselben Verhältniss frei werden, in welchem die in den bezüglichen Fetten enthaltenen Neutralfette zu einander stehen. Beim Ranzigwerden wird also nicht, wie man bisher bisweilen annahm, vornehmlich Oelsäure frei[2]).

Köttstorfer's und Reichert's Methoden zur Fettuntersuchung hat W. F. Lowe[3]) zu combiniren versucht, indem er zuerst die Kalizahl wie gewöhnlich feststellt, dann die Flüssigkeit ansäuert, die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt und titrirt, eventuell auch die nicht flüchtigen im Kolben zurückbleibenden Säuren wäscht, in Alkohol löst und ebenfalls titrirt. Aehnlich verfahren N. Morse und W. M. Burton,[4]) indem sie zuerst die Kalizahl bestimmen, dann aus der von Alkohol befreiten Seife die gesammten Fettsäuren in Freiheit setzen und sowohl die löslichen als die unlöslichen Fettsäuren — jede für sich — acidimetrisch bestimmen.

Ueber die Prüfung von Schweineschmalz, insbesondere auf Baumwollsamenöl, können die Arbeiten von A. H. Allen,[5]) Otto Hehner,[6])

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 482.

[2]) Hiermit steht nicht im Widerspruche, dass O. Schweissinger (Pharm. Centralhalle **28**, 244) in Uebereinstimmung mit C. Virchow (diese Zeitschrift **26**, 388) beim Ranzigwerden des Butterfettes eine Abnahme der flüchtigen Fettsäuren beobachtet hat. Uebrigens hat Schweissinger keine noch so ranzige Naturbutter gefunden, welche unter 25 Reichert'sche Grade ergeben hätte.

[3]) The Journal of the society of chemical industry **7**. 185 u. 376.

[4]) The Analyst **13**, 202.

[5]) Ebenda **13**, 162.

[6]) Ebenda **13**, 165.

Rowland Williams,[1]) W. F. Jones,[2]) W. F. H. Stock,[3]) Michael Conroy,[4]) und Anderen, deren Methoden in dieser Zeitschrift schon mehr oder minder ausführlich besprochen sind, hier nur erwähnt werden. Dasselbe gilt von den Angaben L. de Koningh's[5]) bezüglich der bekannten Verwerthung der Jodzahl bei Untersuchung von Schmalz auf Baumwollsamenöl und von Reuben Haines[6]) über die Jodzahl des Schmalzöles. Dagegen möchte eine Beobachtung von Isbert und Venator[7]) noch nachgetragen werden können, weil sie sich vielleicht bei einschlägigen Untersuchungen verwerthen lässt. Die Genannten fanden, dass eine ohne jedes Erwärmen bei gewöhnlicher Temperatur bereitete klare Lösung von Schweineschmalz in Aether alsbald, ohne dass eine Verdunstung des Aethers stattfinden konnte, ihren Gehalt an Stearin (Schmelzpunkt 60°) und später auch Palmitin abschied. Auch aus der Lösung des betreffenden Fettes in siedendem Alkohol konnte man nach dem Erkalten das Stearin von dem Palmitin scharf trennen, da letzteres sich am Boden des Gefässes (Reagircylinder) zuerst abgeschieden hatte, während ersteres sich in Form eines leichten weissen krystallinischen Pulvers leicht von diesem abschlämmen liess. Durch Abfiltriren der so getrennten Fett-Fraktionen und starkes wiederholtes Pressen zwischen Filtrirpapier (beide, namentlich aber das Palmitin, waren mit Oleïn vollkommen durchtränkt) erhielten die Verfasser Palmitin und Stearin in fast reiner, durch Ermittelung der Schmelzpunkte charakterisirter Form.

In einer Veröffentlichung über Beschaffenheit des amerikanischen Schweineschmalzes haben C. Engler und G. Rupp[8]) eine neue von Welmans zuerst angewandte Reaction mitgetheilt, welche für einschlägige Untersuchungen sehr beachtenswerth scheint. Schüttelt man nämlich eine Lösung von reinem Schweinefett in Chloroform mit einer Lösung von phosphormolybdänsaurem Natron in Salpetersäure, so ver-

---

[1]) The Analyst 18, 168.
[2]) Ebenda 18, 170.
[3]) Ebenda 18, 172.
[4]) Ebenda 18, 201.
[5]) Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie Chemie en Toxicologie; im Sonderabdruck von Verfasser eingesandt.
[6]) Im Sonderabdruck d. d. März 1891 vom Verfasser eingesandt.
[7]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 316.
[8]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 389.

ändert sich die Farbe der Mischung nicht, während beim Vorhandensein von fetten Pflanzenölen durch Reduction der Molybdänsäurelösung eine Grünfärbung auftritt, die um so intensiver ist, je reicher das Fett an fettem Pflanzenöl ist. Uebersättigt man diese Flüssigkeit mit Ammoniak, so geht die grüne Farbe in Blau über, während auch hierbei die Mischung mit reinem Schweinefett unverändert bleibt. Mecke und Wimmer[1]) haben diese Reaction geprüft und insbesondere zum Nachweise von Baumwollsamenöl in Schweineschmalz bewährt gefunden. Auch erhitzt gewesenes Baumwollsamenöl wirkt auf die Molybdänverbindung ein, wenn auch schwächer als nicht erhitzt gewesenes. Es ist dies besonders wichtig, weil nach den Angaben von E. Dieterich[2]) erhitzt gewesenes Baumwollsamenöl sich weder durch die Bechi'sche Silbernitratprobe[3]), noch nach Labiche mittelst Bleiacetats[4]), noch mittelst der Goldchloridreaction von Hirschsohn[5]) nachweisen lässt.

Bei Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl haben Schweissinger und Marzahn bekanntlich[6]) die Beobachtung gemacht, dass die verwendete Jodlösung zu veränderlich sei, und die mit concentrirten Lösungen erhaltenen Ergebnisse so wesentlich von den mit verdünnteren Lösungen erhaltenen Resultaten abweichen, dass die Jodmethode in ihrer

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891. S. 518.

2) Helfenberger Annalen 1890.

3) Diesese Zeitschrift **29**, 722. Vergleiche über diesebe auch G. Bizio, Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti **8**, im Sonderabdruck eingesandt.

4) Ebendaselbst.

5) 3—5 *cc* des zu prüfenden Oeles werden in einem dünnwandigen Reagircylinder mit 6—10 Tropfen einer Lösung von 1 *g* krystallisirtem Goldchlorid in 200 *cc* Chloroform von 1,485 specifischem Gewicht versetzt, und die Mischung im Becherglase mit kochendem Wasser 15—20 Minuten lang beobachtet. Ist das Untersuchungsobject frei von Baumwollsamenöl, so darf während dieser Zeit keine rothe Färbung eintreten. Baumwollsamenöl gibt bei dieser Behandlung eine intensiv himbeerrothe Färbung. Bei Mischungen von Baumwollsamenöl mit Olivenöl soll sich aus dem Grade der Färbung und der Zeit ihres Eintritts auf den Gehalt an ersterem Oele schliessen lassen; sogar 1% desselben soll in Mischung mit Olivenöl noch erkennbar sein. 10% lassen sich noch bequem in Arachisöl, Mohnöl, Rüböl, Ricinusöl und Sonnenblumenöl, am elegantesten in Sesam- und Mandelöl erkennen. Reines Arachisöl reducirt etwas die Goldlösung ohne Färbung. Bei anderen Oelen, namentlich den trocknenden Oelen, lassen sich jedoch selbst 20% Baumwollsamenöl durch die Goldreaction nicht mehr mit Sicherheit nachweisen. (Pharm. Zeitschr. f. Russland **27**, 721).

6) Diese Zeitschrift **27**, 531.

gegenwärtigen Form sich nicht für die einschlägigen Untersuchungen eigne. Diesem Urtheil sind fast alle anderen Autoren über denselben Gegenstand nicht einfach beigetreten. Merkling[1]) bestätigt, dass man mit concentrirten Lösungen eine grössere Jodzahl erhält als mit verdünnteren, und dass die Dauer der Arbeit die Ergebnisse — wenigstens bei Leinöl — beeinflusst. Er empfiehlt, Jodlösung und Sublimatlösung getrennt aufzubewahren und erst zum Gebrauche zu mischen. Auch Dieterich[2]) tritt, ebenso wie die meisten anderen Verfasser, welche die Jodmethode geprüft haben, für die Anwendbarkeit derselben, insbesondere zur Untersuchung von Olivenöl, auf Grund zahlreicher analytischer Belege, ein.

Eine umfassende Arbeit von Alfred H. Allen[3]) über die Chemie und die Untersuchung der fetten Oele, sowie Angaben von H. Long[4]) über die Dichten und Refractions-Indices gewisser Oele können hier wohl nur erwähnt werden. Dagegen möchte ich aus einer fast eben so umfangreichen Arbeit von W. Peters[5]) wenigstens die praktisch wichtigen Schlussfolgerungen des Verfassers mittheilen. Verfasser empfiehlt, bei Oeluntersuchungen folgende Arbeiten auszuführen:

1. Die Ermittelung der Schmelzpunkte der nach der Verseifung durch Salz- oder verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedenen, in Wasser unlöslichen Säuregemische. Dasselbe schmilzt bei reinem Olivenöl zwischen 24 und 29° C. Ergibt die Untersuchung des Fettsäurengemisches einen über 29° C. liegenden Schmelzpunkt, so liegt eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl vor; ist der Schmelzpunkt unter 24° C. gefunden, so können eventuell Beimengungen von Leinöl, Ricinusöl oder Mohnöl vorhanden sein.

2. Sesamöl lässt sich im Oliven- und Mandelöl leicht an den Färbungen erkennen, welche eintreten, wenn die Oele mit Salpetersäure und Schwefelsäure, mit einer Zucker enthaltenden Salzsäure oder mit Salpetersäure allein vermischt werden. Cottonöl wird durch die Färbungen nachgewiesen, welche beim Vermischen der Oele mit Salpetersäure oder mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür entstehen. Cruci-

---

1) Les corps gras industrielles 13, 357; Chem. Centralbl. 58, 1269.
2) Pharm. Centralhalle 28, 510.
3) Mon. scientifique 3 sér, 14, 711.
4) American Chemical Journal 10, im Sonderabdruck eingesandt.
5) Arch. d. Pharm. 226, 905; im Sonderabdruck eingesandt.

ferenöle können an der Reduction einer weingeistigen Silbernitratlösung erkannt werden. Erdnussöl lässt sich durch Farbenreactionen mit Säuren nicht nachweisen.

3. Die Färbungen, welche bei der Elaidinreaction auftreten, geben Aufschluss über die Anwesenheit von Cotton-, Sesam- und Pfirsichkernöl im Olivenöl; auf das mehr oder wenigere, schnellere oder langsamere Erstarren der Oele ist weniger Gewicht zu legen.

4. Die verschiedene Löslichkeit der nach der Verseifung mit Säuren ausgeschiedenen Oelsäure- oder Fettsäuregemische in 90procentigem Alkohol kann die Anwesenheit von Baumwollsamen- und Erdnussöl im Olivenöl und Mandelöl beweisen, indem die Lösungen der Fett- und Oelsäuren jener Oele in Alkohol [1]) bei 15° C. erstarren, resp. sich trüben, während diejenigen der letzteren klar bleiben.

5. Die Bestimmung der »Jodzahl« der Oele nach der Hübl'schen Jodadditionsmethode. Als Grenzzahlen sind nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen für reines Olivenöl 80,2 bis 85 festzusetzen; ergibt sich bei der Prüfung eine über 85 steigende Jodzahl, so ist das Olivenöl als verfälscht zu betrachten; findet sich aber eine solche zwischen 80,2 und 85 liegend, so sind noch andere Prüfungsverfahren anzuwenden.

Mit Bezug auf einzelne Fette werden nun noch einige Angaben nachzutragen sein. Bekanntlich hat Joseph Herz [2]) einen mikroskopischen Nachweis der Hypogäa- und Arachinsäure angegeben. Ohne der Richtigkeit dieser Angabe, soweit sie sich auf Erkennung von Erdnussöl bezieht, zu nahe treten zu wollen, muss doch bemerkt werden, dass nach Ludwig Schön [3]) das reine Erdnussöl überhaupt keine

[1]) 2 *cc* der zu prüfenden Oelsäure werden, mit 2 *cc* Alkohol versetzt, 1/2 Stunde lang bei 10--11° C. aufbewahrt. Die Säuren des Olivenöles bleiben klar; lag ein Gemisch aus Olivenöl mit 20% Erdnussöl vor, so setzten sich an den Wandungen des Gefässes kleine harte Krystalle ab; bei Olivenöl mit 10—20% Cottonöl erstarrte das Gemisch. 20% Sesamöl bewirken keine Trübung. Auch nachdem der Alkohol zur Hälfte verdampft war, blieb die Lösung bei reinem Olivenöl klar, während die Gemische mit Erdnussöl und Cottonöl fest wurden.

Die aus reinem Mandelöl erhaltenen freien Säuren bleiben bei 15—16° während einer halben Stunde klar; ein Gehalt von 10–20% Cotton- oder Erdnussöl bewirkt Trübung oder Erstarren der Fettsäuren.

[2]) Diese Zeitschrift **27**, 538.

[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **21**, 878.

Hypogäasäure ($C_{16}H_{30}O_2$), sondern als einzige Säure der Oelsäurereihe die gewöhnliche Oelsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) enthält, deren Vorkommen im Erdnussöl bisher nicht nur nicht mit Sicherheit nachgewiesen, sondern sogar in Abrede gestellt worden ist.

Ueber die Zusammensetzung von Olivenöl hat Frank Moerck,[1]) über die Untersuchung desselben Oeles L. Gabba[2]) Mittheilungen gemacht, welche, wie auch die Arbeit von Paul Graf[3]) über die Bestandtheile des Cacaofettes, hier jedoch nur erwähnt werden können.

Dasselbe gilt von einer längeren Abhandlung, welche Chas. A. Pawsitt[4]) über die Einwirkung von Schwefelchlorid auf Oele veröffentlicht hat, da dieselbe praktisch brauchbare analytische Methoden nicht enthält.

Von erheblicherem analytischem Interesse ist dagegen das Verhalten der Fette zu wasserhaltiger Carbolsäure, welches früher bereits W. G. Crook[5]) zur Unterscheidung der Butter von Rinds-, Hammel- oder Schweinefett verwerthet hat. Dasselbe ist neuerdings von Theodor Salzer[6]) zur Untersuchung der fetten Oele, insbesondere allerdings zur Prüfung derselben auf Paraffinöl, herangezogen worden. Salzer benutzte das sogenannte absolute Phenol des Handels, welches nicht unter 40° schmilzt und in der fünfzehnfachen Menge Wasser von 15° C. klar löslich ist. Zur Prüfung eines Oeles bestimmt man nun die Löslichkeit desselben in Phenol, welches einen genau bestimmten geeigneten Wassergehalt besitzt. Dies geschieht, indem man zu 10 *cc* des verflüssigten Phenoles in einem Mischcylinder, dessen Theilung $^1/_5$ *cc* abzulesen gestattet, das Oel in kleinen Mengen — gegen Ende des Versuches tropfenweise — unter jedesmaligem Umschütteln zugibt, bis die meist eintretende Trübung nicht wieder verschwindet. Das zur Prüfung bestimmte Oel muss vollkommen klar sein. Meist wird die Grenze der Löslichkeit durch wenige Tropfen überschüssig zugesetztes Oel scharf angezeigt, nur bei wenigen Oelen, z. B. bei Baum-

---

1) Amer. Journ. of Pharm. **61**, 226; Chemiker-Ztg. **13**, Rep. 171.

2) Rendiconti del R. Istituto Lombardo Serie II, Vol. XIX, im Sonderabdruck eingesandt.

3) Arch. d. Pharm. **226**, 830.

4) Journ. of the soc. of chem. industry **7**, 352.

5) Diese Zeitschrift **19**, 369.

6) Arch. d. Pharm. **227**, 433.

wollsamenöl bildet sich an jener Grenze eine fast durchsichtige Gallerte, welche die scharfe Bestimmung erschwert. In verflüssigtem Phenol von mehr als 91% Phenolgehalt scheinen die meisten Oele ziemlich gleich löslich zu sein, während bei grösserem Wassergehalte wesentliche Unterschiede sich zeigen. Der Verfasser hat die Löslichkeit der verschiedenen Oele in verflüssigtem Phenol verschiedener Stärke durch Curven anschaulich gemacht, auf deren Abscissenaxe der Procentgehalt des Phenols angegeben ist, während die Ordinate die Anzahl Cubikcentimeter Oel anzeigt, welche in 10 *cc* Phenol der betreffenden Stärke löslich ist. Während ich bezüglich dieser Curven hier nur auf das Original verweisen kann, möchte ich die praktisch wichtigen Daten der Arbeit hier doch nicht übergehen. Salzer prüfte reines Mandelöl, sowie seine Mischungen mit 5 und 10% Paraffinöl und fand, dass 10 *cc* verflüssigtes Phenol von 87% nicht weniger als 2,5 *cc* und nicht mehr als 3,5 *cc* Mandelöl klar und ohne Schichtenbildung auflösen, wenn das Mandelöl rein ist. Von reinem Olivenöl[1]) müssen unter denselben Umständen mindestens 2 *cc* gelöst werden. Bei Mischungen von Olivenöl und Rüböl lösten 10 *cc* Phenol von 87% 2,1 *cc* einer Mischung aus 1 Theil Rüböl und 9 Theilen Olivenöl; 2,3 *cc* dieser Mischung trübten die Flüssigkeit schon so deutlich, dass man über die Unreinheit des Olivenöls nicht im Zweifel sein konnte[2]). Wenn 2,5 *cc* Olivenöl mit 10 *cc* 87 procentigen Phenols eine klar bleibende Mischung geben, so wird das Untersuchungsobject keine bemerkenswerthen Mengen Paraffinöl oder Rüböl (Cruciferenöl?) enthalten.

Zur Prüfung von Rüböl auf einen Zusatz von leichtem Vaselinöl eignet sich am besten 91 procentiges Phenol; 10 *cc* desselben lösen 4 *cc* reines Rüböl, ohne dass eine dauernde Trübung oder Schichtenbildung zu beobachten ist.

Zur Prüfung von Leinöl verwendet man am besten 83 procentiges Phenol; 10 *cc* deselben sollen bis zu 3 *cc* Leinöl klar lösen.

Der Nachweis von Paraffinöl in Dampfthran kann wie bei Olivenöl geführt werden. Während im Dampfthran 10% Paraffinöl durch 87 procentiges Phenol leicht nachweisbar sind, gelingt der Nachweis von

---

1) Eine Mischung gleicher Raumtheile Olivenöl und flüssigen Phenols von 91% wird bei 0° nicht fest.

2) Wo es sich um so kleine Unterschiede handelt, dürfen nur Messcylinder verwendet werden, welche höchstens 15 *cc* fassen, weil sonst zu viel Flüssigkeit an den freien Gefässwandungen hängen bleibt.

10% leichtem Vaselinöl in Leberthran durch dasselbe Reagens nicht, hier muss man ein Phenol von 83,3% (100 Phenol 20 Wasser) verwenden, von welchem 10 *cc* mindestens 1 *cc* Thran lösen, wenn letzterer rein ist. (Die verschiedenen Thransorten zeigen jedoch sehr verschiedene Löslichkeit.)

Von Mohnöl sollen 10 *cc* 83,3 procentiges Phenol mindestens 2 *cc* klar lösen. 10 *cc* 87 procentiges Phenol lösen 2,5 *cc* reines Olivenöl, oder 3,4 *cc* einer Mischung von 1 Theil Mohnöl und 3 Theilen Olivenöl oder 4,8 *cc* einer Mischung aus gleichen Theilen Mohn- und Olivenöl, oder 6,8 *cc* reines Mohnöl.

10 *cc*	Phenol	von	91%	lösen	11,5 *cc*	Arachisöl
10 «	«	«	87 «	«	4,8 «	«
10 «	«	«	83 «	«	0,8 «	«
10 «	«	«	91 «	«	10,5 «	Baumwollsamenöl
10 «	«	«	87 «	«	5,5 «	«
10 «	«	«	83 «	«	1,0 «	«
10 «	«	«	91 «	«	10 «	Sesamöl
10 «	«	«	87 «	«	3,8 «	«
10 «	«	«	83 «	«	0,8 «	«

Wie hieraus ersichtlich, würde eine erhebliche Verfälschung des Olivenöles mit diesen Oelen die Löslichkeit in 87 procentigem Phenol bemerkbar erhöhen; in der That lösten 10 *cc* Phenol von 87% 2,5 bis 2.7 *cc* reines Olivenöl, oder 3 *cc* einer Mischung von 3 Theilen Olivenöl mit einem Theil Arachisöl oder 3,8 *cc* einer Mischung von gleichen Theilen Arachisöl und Olivenöl oder 4,8 *cc* reines Arachisöl [1]). Man würde also fordern können, dass von reinem Olivenöl nicht weniger als 2 *cc* aber auch nicht mehr als 3 *cc* in 10 *cc* 87 procentigem Phenol löslich sein müssen. Das ist jedoch nur der Fall bei säurefreiem Olivenöl, da ein Säuregehalt die Löslichkeit erhöht.

Crotonöle verschiedener Herkunft zeigten sehr verschiedene Löslichkeit in Phenol. Bei einem von Gehe bezogenen Crotonöl fand Salzer folgende Werthe:

10 *cc*	Phenol	von	91%	lösten	16,0 *cc*	Crotonöl
10 «	«	«	89 «	«	9,5 «	«
10 «	«	«	87 «	«	8,5 «	«
10 «	«	«	85 «	«	5,7 «	«
10 «	«	«	83 «	«	4,0 «	«

[1]) Andere Muster angeblich frisch gepressten Arachisöles zeigten jedoch ähnliche Löslichkeit wie Olivenöl, so dass die Phenolprobe zur Entdeckung des Arachisöles sich nicht immer eignet.

Valenta's Verfahren[1]) zur Charakterisirung einiger Oele mit Hülfe ihrer Löslichkeit in Eisessig ist für die Praxis wohl nur zum Nachweis von Harzöl in Mineralöl empfohlen worden. George H. Hurst[2]) hat nun auf's Neue die bezüglichen Angaben Valenta's geprüft und erweitert. Abgesehen von den auf andere Oele bezüglichen, für die praktische Analyse wohl weniger wichtigen Angaben bestätigte er die Brauchbarkeit des Eisessigs zur quantitativen Unterscheidung von Harzöl und Mineralöl. In neuester Zeit hat Grittner[3]) zu ermitteln versucht, welche Reaction sich am besten zum Nachweis von Harzöl in fetten und Mineralölen eignet. Nach Storch versetzt man bekanntlich die Lösung des auf Harzöl zu prüfenden Untersuchungsobjectes mit concentrirter Schwefelsäure; bei Gegenwart von Harzöl tritt violettrothe Färbung ein. Solche Färbung gaben aber auch Thrane und cholesterinhaltige Fette, und bei dunklen Mineralölen wird eine etwa auftretende violettrothe Färbung dadurch verdeckt, dass die betreffenden Mineralöle sich mit concentrirter Schwefelsäure schwärzen. Morawsky nimmt daher eine Schwefelsäure von 1,53 specifischem Gewicht. Da mit derselben jedoch bei einigen Harzölen die violettrothe Färbung erst nach längerem Schütteln entstand, empfahl Holde eine Schwefelsäure von 1,624 specifischem Gewicht. Zum Nachweis von Harzöl in Rüböl empfiehlt Grittner nun die Morawsky'sche Reaction, welche noch 0,5 % Harzöl zu erkennen[4]) gestattet, während die Grenze des Nachweises nach Holde[5]) bei etwa 1 % lag. Thrane müssen zur Prüfung auf Harzöl mit 90 procentigem Alkohol ausgeschüttelt werden. Mit der abgesetzten klaren alkoholischen Lösung stellt man die Reaction in der Weise an, dass man die Schwefelsäure an der Wand behutsam herunterfliessen lässt, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen. War Harzöl zugegen, so entsteht an der Berührungsstelle ein rother oder violettrother Ring. Bei lichten Thranen und geringem Harzölgehalt ist Morawsky's Reaction empfindlicher; sobald aber der zu prüfende Thran dunkel, und die erhaltene alkoholische Lösung gleichfalls dunkel

---

[1]) Diese Zeitschrift **25**, 441; vergleiche diese Zeitschrift **29**, 721.

[2]) The Journal of the society of chemical industry **6**, 22.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 265.

[4]) Durch rothe Färbung, während reines Rüböl die sich absetzende Säure höchstens schwach gelb färbt.

[5]) Durch orangerothe Färbung, während reines Rüböl die sich absetzende Säure gelb bis dunkelgelb färbt.

gefärbt ist, lässt sich nur noch die Holde'sche Reaction anwenden. Bemerkenswerth ist noch, dass Harze, wie Colophonium, Schellack, auch die Morawsky'sche Reaction geben. Sind dieselben also vorhanden, so muss man das Untersuchungsobject verseifen und im unverseifbaren Antheile desselben das Harzöl suchen. Syrupdicke Phosphorsäure eignet sich nach Grittner nicht zum Nachweis von Harzöl.

Ueber Beschwerung von Leder hat W. Eitner[1]) einen interessanten Vortrag gehalten. Nach demselben wird Leder, welches mit Zucker (Glykose) beschwert und nur an der Luft getrocknet ist, wegen der Hygroskopicität des Beschwerungsmittels weich, schimmelt leicht und fängt selbst an zu gähren. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man das beschwerte lufttrockene Leder 6—10 Stunden lang auf 50 bis 60° C. erhitzt, wobei die Glykose in das nicht mehr hygroskopische Anhydrid übergeht; wenigstens wird das so behandelte Leder sehr fest und bleibt auch fest beim Lagern. Qualitativ kann der Zucker nach W. Eitner und J. Meerkatz[2]) durch 5 Minuten langes Ausziehen von 1 *g* feinst zerschnittenen Leders[3]) mit 10 *cc* kalten Wassers nachgewiesen werden. Man giesst den Auszug ab, setzt demselben frisch geglühtes Magnesiumoxyd zu und schüttelt so lange, bis die Flüssigkeit entfärbt erscheint. Hierdurch werden Gerb- und Farbstoffe, welche bei der späteren Behandlung mit Schwefelsäure Zucker bilden, bezw. durch Bräunung die Reactionen beeinträchtigen könnten, entfernt. Von dem Filtrate werden 2 *cc* mit 3 Tropfen einer 15—20 procentigen alkoholischen Lösung von α-Napthol versetzt und der Mischung sodann ihr gleiches bis doppeltes Volumen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Ist Traubenzucker vorhanden, so entsteht sogleich eine tief blauviolette Färbung, und beim Zufügen von Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab (Molisch's Reaction). Ist kein Traubenzucker verhanden, so nimmt die Flüssigkeit je nach dem Materiale, mit welchem das Leder gegerbt wurde, gelbe, gelblichrothe oder rothbraune Färbung an. Quantitativ würde man den Zucker noch Kohnstein[4]) bestimmen.

---

1) Der Gerber **14**, 27.

2) Der Gerber **12**, 243.

3) Ist dasselbe auf der Fleischseite mit einem Appreturbelage versehen, der öfters Mehl oder Dextrin enthält, so muss derselbe vor der Untersuchung entfernt werden, weil diese Körper stören könnten.

4) Diese Zeitschrift **26**, 393.

Andere Beschwerungsmittel sind Bittersalz, Chlorbaryum, sowie besonders eine Mischung von Bittersalz und Glykose. Diese Beschwerungsmittel sind wasserlöslich, und können daher mit Hülfe bekannter Reactionen leicht nachgewiesen werden. Man behandelt jedoch auch die stark welk gemachten Leder 1—2 Stunden lang mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum, lässt abtropfen, welkt wieder, bringt dann einige Stunden lang in Glaubersalzlösung und wiederholt die ganze Operation mehrmals. Auf diese Weise kann das Leder mit erheblichen Mengen Baryumsulfat beschwert werden, während das gebildete Kochsalz ausgelaugt wird. Eine Aschenbestimmung würde so behandeltes Leder erkennen lassen; der Aschengehalt von Leder beträgt höchstens 3%, gewöhnlich nur 1%, selbst bei geäschertem Leder, und noch weniger bei geschwitztem. Aschenmengen über 3% sind als Beschwerung anzusehen.

Zur Prüfung der Tinten, insbesondere der Eisengallustinten, haben Osw. Schluttig und G. S. Neumann[1]) Mittheilungen gemacht, aus denen ich den Gang der Prüfungsmethode nebst allen zur Ausführung der bezüglichen Prüfungen erforderlichen Angaben hier wiedergeben möchte.

A. Tinten der Classe I.

Vorprüfung.

Man öffnet die Tintenflasche vorsichtig, indem man jedes Schütteln vermeidet, pipettirt etwa 15—20 *cc* Tinte heraus und verschliesst die Flasche sofort wieder durch einen Kork luftdicht, aber so, dass sie später ohne jedes Rütteln wieder entkorkt werden kann. Darauf lässt man die Tintenflasche drei Tage lang an einem etwa 15° C. warmen Orte ruhig stehen.

Inzwischen bereitet man sich einen »Typus« von derselben Färbung wie die zu prüfende Tinte, indem man »Normaltinte«[2]) durch

---

[1]) Die Eisengallustinten. Dresden 1890. v. Zahn & Jaensch.

[2]) Zur Bereitung derselben werden 23,4 *g* Tannin und 7,7 *g* krystallisirte Gallussäure in 50° C. heissem Wasser gelöst und dieser soweit als zulässig verdünnten Lösung eine Lösung von 10 *g* Gummi arabicum, ferner 10 *g* officinelle Salzsäure (enthaltend 2,5 *g* HCl), eine Lösung von 30 *g* Eisenvitriol und 1 *g* Carbolsäure zugesetzt. Nachdem das Ganze auf 1 *l* verdünnt und gut gemischt ist, lässt man mindestens 4 Tage bei 10—15° C. stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inzwischen gebildeten geringen Bodensatze ab. Filtriren durch Papier ist bei Tintenuntersuchungen möglichst zu vermeiden. Ist eine Filtration nicht zu umgehen, so verwendet man ein feines Filtrirpapier, welches möglichst wenig Gerbstoff absorbirt.

Zusatz entsprechender Farbstoffe[1]) genau auf den Farbenton der zu prüfenden Tinte bringt; als Muster dienen die zuerst aus der Flasche pipettirten 15 *cc* des Untersuchungsobjectes.

Nach drei Tagen entkorkt man die Tintenflasche vorsichtig und ohne sie zu schütteln, pipettirt aus der Mitte der Flüssigkeit reichlich 50 *cc* und filtrirt dieselben durch ein kleines Faltenfilter aus feinstem weissen Filtrirpapier, wobei man Sorge tragen muss, dass die durchfiltrirende Flüssigkeit nicht mehr als nöthig mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Von dem Filtrate werden genau 25 *cc* zur

Prüfung auf Haltbarkeit im Glase

verwendet, indem man dieselben in eine reine und trockne Flasche aus weissem Glase von 500 *cc* Inhalt[2]) ausfliessen lässt und die Flasche zur Abhaltung des Staubes mit einer Kappe von Filtrirpapier lose bedeckt. Die Flasche, in welcher die Flüssigkeit etwa 12 *mm* hoch steht, wird bei Zimmertemperatur in reiner, ammoniak- und säurefreier Luft im zerstreuten Tageslicht mehrere Tage lang stehen gelassen und dabei beobachtet.[3]) Sollten sich hierbei noch vor Ablauf von 14 Tagen

---

1) Die von den Verfassern angewendeten Farben waren:

Blau = Bayrisch Blau DSF der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,

Roth = Nacarat S derselben Fabrik,

Grün = Säure-Grün V.B.S.Po von K. Oehler in Offenbach,

Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Beispielsweise erhält man einen mittelkräftig

	blau	grün	roth	schwarz	fliessenden Typus
durch	2,2 *g*	1,0 *g*	—	2,5 *g*	Blau
	—	2,5 *g*	—	0,5 *g*	Grün
	—	—	2,5 *g*	—	Roth
	—	—	—	3,5 *g*	Braun pro Liter.

Durch Vermehrung oder Verminderung der Farbzusätze, sowie durch Combiniren dieser verschieden gefärbten Typen lassen sich alle gewünschten Nuancen erzielen.

2) von cylindrischer Form und geradem Boden, Höhe 185 *mm*, Durchmesser 72 *mm*.

3) Will man dann die Flasche in die Hand nehmen, so ist jede schüttelnde Bewegung zu vermeiden, da durch dieselbe etwa an der Oberfläche der Flüssigkeit gebildete hautartige Abscheidungen niedersinken und einen Bodensatz vortäuschen könnten.

irgendwelche Ausscheidungen an der Oberfläche, den Gefässwänden oder am Boden zeigen, so ist die Tinte wegen mangelhafter Haltbarkeit als ungenügend zu bezeichnen. [1])

Zur Prüfung auf Nachdunkeln

werden die zuerst aus der Probe herauspipettirten 15—20 *cc* nicht filtrirte Tinte verwendet. Die Prüfung geschieht mit Tinte-Streifen, welche man sich folgendermaassen herstellt: Ein Stück bestes weisses Schreibpapier (Papierklasse I, Stoffklasse I, Festigkeitsklasse I, Normalformat I) [2]) wird straff und glatt in einen Rahmen [3]) eingespannt, welcher unter 45^0 geneigt aufgestellt ist. Man pipettirt nun mit Hülfe eines Glasröhrchens [4]), welches eine entsprechende Marke trägt, 0,6 *g* Tinte aus der zu untersuchenden Probe, setzt das Röhrchen in senkrechter Haltung an das Papier und lässt die Tinte abfliessen, wobei keine Luftblasen auftreten dürfen. Es entsteht so ein circa 6 *mm* breiter Tintenstreifen [5]), dessen Länge bei dem Apparate der Verfasser 270 *mm* betrug. Solche Streifen macht man neben einander von der zu untersuchenden Tinte und dem Vergleichstypus direct, sowie nach dem Verdünnen jedes der beiden Objecte mit dem gleichen Volumen Wasser, und zwar in beiden Fällen drei oder viermal abwechselnd neben einander. Der Rahmen mit dem Papier wird so lange in seiner Lage gelassen, bis die Flüssigkeit auf dem Papier vollkommen trocken geworden ist, dann wird das Papier ausgetrennt und an säure- und staubfreier Luft bei Zimmertemperatur acht Tage lang im zerstreuten Tageslicht liegen gelassen. Diese Zeit ist erforderlich zur Vollendung des Oxydationsprocesses der Tinte. Die

---

[1]) Der aus reinen Materialien bereitete „Typus" bleibt bei dieser Prüfung 3 Wochen lang völlig unverändert, erst dann bildet sich an der Oberfläche ein zartes, selbst nach 6wöchentlichem Stehen der Probe nur geringfügiges Häutchen; vom Beginn der vierten Woche an waren bei demselben am Boden der Flasche kleine punktartige Fleckchen in geringer Menge zu sehen.

[2]) Am geeignetsten erwies sich die Marke „Jungfrau" No. 1/1014 weiss von F. W. Abel in Magdeburg.

[3]) Bezüglich Beschaffenheit dieses Rahmens kann hier wohl auf das Original Bezug genommen werden, welches entsprechende Abbildung und Beschreibung enthält. Der Rahmen wird von Oscar Lenner (mechan. Institut an der technischen Hochschule zu Dresden) angefertigt.

[4]) Lichte Weite 3,5 *mm*, Länge 250 *mm*, die Marke ist 62 *mm* vom unteren Ende entfernt.

[5]) Verfasser fanden den Streifen im Allgemeinen um so schmaler, je grösser die Copirfähigkeit der Tinte war.

von der nicht verdünnten Tinte herrührenden Streifen werden dann noch speciell zur Beurtheilung der Leichtflüssigkeit, Durchschlagskraft und Klebrigkeit verwandt, während die mit der verdünnten Tinte hervorgerufenen allein zur Prüfung des Nachdunkelns dienen. Wenn es sich nämlich nach acht Tagen zeigt, dass die verdünnte Tinte nicht so stark nachgedunkelt ist, als der gleichfalls verdünnte Typus, so ist die Tinte als ungenügend zu bezeichnen, und wird die weitere Prüfung entbehrlich. Haben jedoch die Streifen der Tinte eben so dunkle Färbung angenommen als diejenigen des Typus, so zerschneidet man den Papierbogen rechtwinklig zur Längsrichtung der Tintenstreifen in etwa 3 *cm* breite Bänder, taucht eines derselben in destillirtes Wasser [1]), ein zweites in 85procentigen Alkohol, ein drittes in 50procentigen Alkohol und lässt sie darin 2 Tage lang liegen. Dann werden die Bänder herausgenommen, bei Zimmertemperatur getrocknet und die Farbenintensitäten der zurückgebliebenen Streifen von Tinte und Typus mit einander verglichen. Soll die Tinte genügend sein, so muss der ihr zugehörige Streifen auf allen drei Bändern noch ebenso dunkel sein, wie der entsprechende Streifen des Typus.

Prüfung auf Leichtflüssigkeit, Durchschlagskraft und Klebrigkeit.

Die Beurtheilung der Leichtflüssigkeit einer Tinte geschieht am besten durch Probeschreiben. Ausserdem ist zu beachten, dass der Kopf der wie oben beschrieben hergestellten Tintenstreifen bei normalen Tinten eine ovale Verbreiterung besitzt, und der Streifen ziemlich gleichmässig breit abfliesst. Bei Tinten, welche allzu leicht aus der Feder fliessen und auf dem Papiere breitlaufen, besitzt jener Kopf einen bedeutend grösseren Umfang und der Streifen nimmt nach unten zu an Breite ab.

Ob eine Tinte durch das Papier schlägt, sieht man beim Probeschreiben, sowie bei Beobachtung der angefertigten Tintestreifen.

Zur Prüfung einer Tinte hinsichtlich der Klebrigkeit ihrer Schriftzüge beschreibt man Normalpapier mit der zu prüfenden Tinte, sowie mit dem Typus, und zwar abwechselnd mehrere Zeilen unter einander

[1]) Die von den eigentlichen Gallussubstanzen herrührende Schwarzfärbung der Tinte bleibt bei dieser Behandlung in Wasser unlöslich. Ferner ist zu beachten, dass je grösser der Gehalt einer Tinte an freier Säure und je stärker letztere ist, um so langsamer die Schriftzüge nachdunkeln und unlöslich werden. Die Wirkung dieser Unterschiede ist bei den verdünnten Tinten besser zu beobachten als bei den unverdünnten.

und vergleicht die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stückes Papier. Bei der Beurtheilung copirfähiger Eisen-Gallustinten wird man hierbei jedoch zu berücksichtigen haben, dass deren Schriftzüge nicht so schnell vollkommen eintrocknen dürfen, wie diejenigen der nicht copirfähigen; eine wirkliche Klebrigkeit darf indess auch bei den Copir-Tinten nicht vorhanden sein.

B. Tinten der Classe II.

Die Prüfung dieser Tinten erstreckt sich auf dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagskraft und Klebrigkeit. Die Ausführung geschieht wie bei den Tinten der Classe I.

Die Analyse des Erdbodens, wie sie in der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Gembloux ausgeführt wird, hat A. Petermann in einem kleinen Werkchen[1]) beschrieben, auf welches ich hier aufmerksam machen möchte.

Studien über arabisches Gummi und ähnliche Körper hat Pietro Palladino[2]) veröffentlicht; ich möchte auf diese ausgedehnte Arbeit, welche sich im Auszuge nicht wiedergeben lässt, hier wenigstens aufmerksam machen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Chroms hat C. Meineke[3]) von neuem bestimmt[4]) und zwar durch Untersuchung des normalen Silberchromates $Ag_2 Cr O_4$ und des Silberchromat-Ammoniaks $Ag_2 CrO_4 + 4 NH_3$, sowie des Kalium- und Ammoniumdichromats.

---

1) L'analyse du sol, méthode suivie à la station agronomique de l'état à Gembloux, 1891. G. Mayolez. Bruxelles.

2) Gomma arabica e gomme affini, Pavia 1891, Tipografia Fratelli Fusi und Studio analitico sulle gomme solubili 2a Memoria Estratto dagli Atti della Societa Ligustica di Scienze naturali **2**; vom Verfasser eingesandt.

3) Liebig's Annalen der Chemie **261**, 339; vom Verfasser eingesandt.

4) Eine Zusammenstellung der früheren Bestimmungen findet sich in dieser Zeitschrift **29**, 249; hinsichtlich der von dem Verfasser gegen die meisten derselben erhobenen Einwände verweise ich auf das Original.

I. Analyse der Silbersalze.

Zur Darstellung des Silberchromats erwies sich die von G. Krüss [1]) vorgeschlagene Reinigungsmethode, das gefällte Silberchromat so lange mit Wasser auszukochen, bis keine gefärbte Lösung mehr erhalten wird, als undurchführbar, da die Verbindung in heissem Wasser nicht unlöslich war.

Meineke fällte deshalb eine Lösung von auf Reinheit geprüftem Silbernitrat mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem, mehrfach umkrystallisirtem, neutralem chromsaurem Kali, wusch mit chlorfreiem, destillirtem Wasser sehr sorgfältig durch Decantiren aus, filtrirte, trocknete, löste den Niederschlag in heissem Ammoniak von 0,94 specifischem Gewicht, löste die sich ausscheidenden Silberchromat-Ammoniakkrystalle nochmals in wenig Ammoniak und schied die Verbindung durch Abkühlen und Umrühren in sehr kleinen Krystallen wieder ab. Diese wurden, unter Bedecken mit einem Uhrglase, abgesaugt und dann auf einer gründlichst mit Wasser gereinigten, im Muffelofen ausgeglühten Biscuitplatte neben einem Gemisch von Chlorcalcium, Salmiak und gebranntem Kalk getrocknet und in ein Wägeglas gebracht.

Dieses Salz wurde theils so, theils nach Ueberführung in Silberchromat untersucht. Da es nur zur Bestimmung des Verhältnisses von Silber, Chrom und Sauerstoff dienen sollte, so wurde auf völlige Abwesenheit von Feuchtigkeit und nicht gebundenem Ammoniak weniger Werth gelegt als darauf, dass die zur Verwendung kommenden Proben gleichartig und unzersetzt waren.

Aus dem so erhaltenen Salze stellte der Verfasser das normale Silberchromat in der Weise dar, dass er die wässrige Lösung desselben in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte, wobei sich das Salz in grünen Krystallschuppen abschied. Es wurde durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser von anhaftenden kleinen Mengen der Ammoniakverbindung befreit, abgesaugt, bei 120° C. getrocknet und in einem Glas mit eingeschliffenem Stopfen in einem Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Analyse aufbewahrt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Silbers und Chroms in den beiden Silbersalzen wurden Proben derselben in Porzellantiegeln von circa 50 *cc* Inhalt abgewogen, mit verdünntem Alkohol übergossen, dann mit Salzsäure, die in kleinen Por-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2050.

tionen eingetragen wurde, bei etwa 60—70° digerirt. Auf Zusatz der Säure trat bei der Ammoniakverbindung eine heftige Reaction ein. Deshalb wurde zur Vermeidung von Verlusten bei dieser Verbindung der Tiegel in eine grosse Porzellanschale gestellt, die dann nach beendeter Zersetzung mit wenig Wasser in den Tiegel wieder ausgespült wurde. Das abgeschiedene Chlorsilber wurde von der Chromchloridlösung durch Decantation und Filtration getrennt. Nach beendigtem Auswaschen wurde es geglüht, zeigte jedoch, trotz des sehr guten Auswaschens, häufig am Rande eine schwache grünliche oder röthliche Färbung. So oft dies der Fall war, wurde es mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und so von anhaftendem Chromoxyd befreit, ehe es zur Wägung gelangte. Die abfiltrirte Chromchloridlösung wurde, da bekanntlich immer etwas Chlorsilber in derselben gelöst bleibt,[1]) in einem Becher aus Berliner Porzellan mit Schwefelwasserstoff behandelt und so von der Spur Silber befreit. Das gefällte Schwefelsilber wurde in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und als Sulfat zur Wägung gebracht. Nur in einem Falle (s. unter den folgenden Analysen No. 9) wurde es als Chlorsilber mit der Hauptmenge zusammen gewogen.

Das Filtrat von dem Schwefelsilber wurde in einer geräumigen Platinschale aufgefangen (Glasgefässe wurden ganz vermieden), zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak in geringem Ueberschusse gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag von Chromoxyd wurde getrocknet, geglüht und gewogen; dann wurde er, um einen etwaigen Alkaligehalt aus demselben zu entfernen, mit Salpetersäure befeuchtet, auf dem Wasserbade wieder getrocknet, schwach geglüht, mit etwas Alkohol und Salzsäure behandelt und wieder mit Ammoniak gefällt. Der nunmehr rein erhaltene Niederschlag wurde dann über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht und gewogen.

Die bei diesen Bestimmungen ausgeführten Wägungen sind alle auf den luftleeren Raum reducirt. Ich gebe nachstehend diese corrigirten Werthe, wobei die geringen als Silbersulfat gewogenen Mengen auf Chlorsilber umgerechnet in der Chlorsilberzahl mit enthalten sind. Hinsichtlich der scheinbaren Gewichte, wie sie direct beobachtet wurden, sowie der zur Reduction nöthigen Daten verweise ich auf das Original.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 249.

	Angewandt *g*		Gefunden Chlorsilber *g*	Gefunden Chromoxyd *g*	Atomgewicht berechnet aus $4\,AgCl : Cr_2O_3$ [1])
1	2,7826	Ag_2CrO_4	2,4047	0,6384	52,00
2	3,2627		2,8199	0,7480	51,92
3	3,6362		3,1416	0,8338	51,98
4	4,6781		4,0414	1,0726	51,98
5	3,2325		2,7930	0,7411	51,96
6	3,9137		3,3805	0,8976	52,04
7	4,1518	$Ag_2CrO_4 + 4\,NH_3$	2,9724	0,7904	52,12
8	4,2601		3,0592	0,8125	52,00
9	5,9348		4,2654	1,1317	51,95
				Mittel	51,99

Der bei der Analyse No. 7 erhaltene Werth weicht so wesentlich von den anderen ab, dass der Verfasser glaubt, ihn von der Berechnung ausschliessen zu sollen. Das Mittel der übrigen Bestimmungen ergibt **51,98**.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs bediente sich Meineke des von Zulkowski[2]) angegebenen, auf der Umsetzung von Chromsäure und Jodkalium beruhenden jodometrischen Verfahrens.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass annähernd 0,5 *g* des Chromates in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Jodkalium gefällt wurde. Der sich bildende Niederschlag wurde filtrirt, ausgewaschen und zum Filtrat, welches etwa 75 *cc* betrug, 5—6 *g* Jodkalium, eine Phosphorsäurelösung, welche etwa $2^1/_2$ *g* Anhydrid enthielt, und 1 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure: 1 Vol. Wasser) hinzugefügt. Nach kurzem Umschwenken wurde das freigemachte Jod titrirt. Geringe Mengen phosphoriger Säure wurden durch Zusatz von übermangansaurem Kali in geringem Ueberschuss oxydirt. In diesen Fällen blieb die Lösung erst an der Luft offen stehen, bis die schwache, durch Permanganat bewirkte Rothfärbung verschwunden war, ehe sie filtrirt und titrirt wurde.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons wurde vor jeder Versuchsreihe mit reinem Jod neu eingestellt.

---

[1]) Zur Berechnung wurden die Werthe O = 15,96, Cl = 35,37 und Ag = 107,66 benutzt.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 8, 74.

Hinsichtlich der Einzelheiten der Reinigung des Jods und des destillirten Wassers verweise ich auf das Original.

Der Zusatz des bedeutenden Jodkaliumüberschusses hatte den Zweck, die in verdünnten Lösungen langsam verlaufende Umsetzung zu beschleunigen, weil sonst eventuell die ausgeschiedene Jodmenge durch Oxydation von Jodwasserstoffsäure hätte vermehrt werden können. Der Phosphorsäurezusatz bezweckt den Farbenübergang der Jodstärkereaction, der in der blaugrünen Chromsulfatlösung schlecht erkennbar ist, schärfer zu machen, weil die Chromphosphatlösung eine smaragdgrüne Farbe zeigt. Zur genauen Ablesung beim Titriren benutzte der Verfasser eine Bürette, welche nach dem von Ostwald[1]) angegebenen Princip mit einer in $^1/_{100}$ *cc* getheilten Hülfsbürette versehen war.

Bei diesen Bestimmungen hat der Verfasser, um den jodometrisch bestimmten Sauerstoff in Beziehung zu Silber und Chrom bringen zu können, Silberoxyd, Chromoxyd und disponibelen Sauerstoff in Procenten berechnet.

a. Bestimmung des disponibelen Sauerstoffs im Silberchromat.

1 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprach 9,734 *mg* J = 0,6138 *mg* O.

1) 0,43838 *g* Ag_2CrO_4 verbrauchten 51,624 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 7,227 % O.

2) 0,90258 *g* Ag_2CrO_4 verbrauchten 106,258 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 7,227 % O.

3) 0,89858 *g* Ag_2CrO_4 verbrauchten 105,794 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 7,228 % O.

4) 0,89868 *g* Ag_2CrO_4 verbrauchten 105,889 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 7,232 % O.

Mittel . 7,228 % O.

Im Mittel der obigen Gewichtsanalysen 1—6 ergibt sich der Procentgehalt des Silberchromats an Silberoxyd zu 69,856 und an Chromoxyd zu 22,930.

Aus dem Verhältniss von Chromoxyd zu Sauerstoffgehalt berechnet sich das Atomgewicht des Chroms zu **52,00**. Aus dem Verhältniss von Silberoxyd zu Sauerstoff zu **51,89**.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 550.

b. Bestimmung des disponibelen Sauerstoffs im Silberchromat-Ammoniak.

1 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprach 9,716 *mg* J = 0,6127 *mg* O.

1) 0,54356 *g* $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ verbrauchten 53,297 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 6,007 % O.
2) 0,54856 *g* $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ verbrauchten 53,567 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 6,016 % O.
3) 0,54926 *g* $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ verbrauchten 53,851 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 6,007 % O.
4) 0,54906 *g* $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ verbrauchten 53,907 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 6,001 % O.
5) 0,54466 *g* $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ verbrauchten 53,427 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 6,000 % O.
6) 0,54536 *g* $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ verbrauchten 53,408 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprechend . . . . 6,000 % O.

Mittel . 6,007 % O.

Im Mittel der Gewichtsanalysen 8 und 9 ist der Procentgehalt des Silberchromat-Ammoniaks an Silberoxyd 58,084, an Chromoxyd 19,070.

Die gefundene Silberoxydmenge würde 6,012 % O verlangen, was mit obigen Bestimmungen genügend übereinstimmt.

Aus dem Verhältniss von Chromoxyd und Sauerstoff berechnet sich Cr = **52,04**.

Aus den Analysen der Silberverbindungen berechnet sich im Mittel

Cr = 52,00.

2. Analyse der Dichromate des Kaliums und Ammoniums.

Das erstere Salz wurde in der Weise dargestellt, dass eine schwefelsäurefreie Chromsäure mit reinstem Kaliumhydroxyd eben neutralisirt und dann die gleiche Menge Chromsäure hinzugefügt wurde. Das krystallisirte Salz wurde noch einige Male umkrystallisirt und hierauf in einem Kaliumdichromatbade geschmolzen. Das zuletzt gewonnene Salz war frei von alkalischen Erden und den Metallen der Eisengruppe. Die beiden letzten Krystallisationen ergaben ganz übereinstimmende jodometrische Werthe.

Das Ammoniumdichromat wurde aus dem reinsten im Handel vorkommenden Salze durch wiederholte Umkrystallisation erhalten. Doch

liessen sich auf diese Weise die letzten Spuren von Kali (0,02 %) nicht entfernen, dagegen war das Präparat ganz frei von fremden Säuren.

Die Bestimmung des Atomgewichts mit diesen Salzen geschah durch Feststellung ihrer jodometrischen Werthe und in dem Ammoniumdichromat ausserdem noch durch die Bestimmung des Chromoxyds. Letztere wurde so ausgeführt, dass die wässrige Lösung des Salzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, das sich als rückstandslos erwiesen hatte, gefällt und das Chromoxyd zur Wägung gebracht wurde. Da das Fällungsmittel jedoch geringe Spuren von Nitrit enthielt, das sehr kleine Mengen von Chromsäure reducirte und als Chromoxyd in Lösung liess, so mussten aus dem Filtrat nach dem Eindampfen stets noch mit Ammoniak diese kleinen Spuren nachgefällt werden.

Die jodometrische Bestimmung der Dichromate geschah analog der Sauerstoffbestimmung im Silberchromat, nur mit dem Unterschiede, dass nicht die Beziehungen zu Jod, sondern die zu Kaliumbijodat festgestellt wurden. Dieses stellte Meineke aus käuflichem Kaliumjodat und in kleinem Ueberschusse zugesetztem Jodsäureanhydrid her. Es wurde mehrere Male umkrystallisirt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.[1])

Resultate der Analysen.[2])

Jodometrische Bestimmungen mit Kaliumdichromat.

1. Titer:

1 *cc* $Na_2S_2O_3$-Lösung entsprach 3,0612 *mg* KHJ_2O_6.

Angewandt: 2,5026 *g* $K_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 251,646 *g*. Davon gebrauchten:

		$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$		KHJ_2O_6	
g		*g*	*cc*		*g*	
25,229	=	0,25090	54,259	=	0,16609;	Cr = 51,94,
25,234	=	0,25095	54,265	=	0,16613;	Cr = 51,95,
25,217	=	0,25078	54,229	=	0,16601;	Cr = 51,89.

[1]) Hinsichtlich der specielleren Prüfung des Präparates, sowie überhaupt hinsichtlich der Begründung des Vorschlages, das Kaliumbijodat als jodometrisches Urmaass zu gebrauchen, verweise ich auf das Original.

[2]) Ich gebe auch hier, wie oben, nur die auf den luftleeren Raum umgerechneten Gewichte an. Die scheinbaren Gewichte, sowie die Umrechnungsfactoren sind im Original nachzusehen.

2. Titer:

1 *cc* $Na_2S_2O_3$-Lösung entsprach 3,0607 *mg* KHJ_2O_6.

Angewandt: 2,5035 *g* $K_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 252,039 *g*.

Davon gebrauchten:

	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	KHJ_2O_6	
g	*g*	*cc*	*g*	
25,148	= 0,24979	54,044	= 0,16541;	Cr = 51,90,
25,156	= 0,24987	54,040	= 0,16540;	Cr = 51,96,
25,143	= 0,24966	54,049	= 0,16543;	Cr = 51,83.

3. Titer:

1 *cc* $Na_2S_2O_3$-Lösung entsprach 3,0572 *mg* KHJ_2O_6.

1) Angewandt: 2,5016 *g* $K_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 251,656 *g*.

Davon gebrauchten:

	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	KHJ_2O_6	
g	*g*	*cc*	*g*	
25,165	= 0,25015	54,165	= 0,16559;	Cr = 51,95,
25,163	= 0,25012	54,164	= 0,16559;	Cr = 51,94,
25,126	= 0,24977	54,123	= 0,16546;	Cr = 51,85.

2) Angewandt: 2,5014 *g* $K_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 251,801 *g*.

Davon gebrauchten:

	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	KHJ_2O_6	
g	*g*	*cc*	*g*	
25,200	= 0,25034	54,205	= 0,16572;	Cr = 51,95,
25,191	= 0,25025	54,190	= 0,16567;	Cr = 51,94,
25,180	= 0,25015	54,193	= 0,16568;	Cr = 51,88.

Als Mittelwerth aus diesen 12 Bestimmungen ergibt sich: Cr = **51,91**.

Jodometrische Bestimmungen mit Ammoniumdichromat.

1. Titer:

1 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprach 3,0612 *mg* KHJ_2O_6.

Angewandt: 2,1470 *g* $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 251,451 *g*.

Davon gebrauchten:

	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	KHJ_2O_6	
g	*g*	*cc*	*g*	
25,089	= 0,21457	54,175	= 0,16584;	Cr = 51,93,
25,099	= 0,21465	54,188	= 0,16588;	Cr = 51,94,
25,097	= 0,21464	54,174	= 0,16584;	Cr = 51,96.

2. Titer:

1 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprach 3,0607 *mg* KHJ_2O_6.

Angewandt: 2,1462 *g* $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 251,198 *g*. Davon gebrauchten:

	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	KHJ_2O_6	
g	*g*	*cc*	*g*	
25,066 =	0,21416	54,050 =	0,16543;	Cr = 51,91,
25,102 =	0,21447	54,120 =	0,16564;	Cr = 51,98,
25,079 =	0,21427	54,102 =	0,16559;	Cr = 51,93.

3. Titer:

1 *cc* $Na_2S_2O_3$ entsprach 3,3283 *mg* KHJ_2O_6.

Angewandt: 2,2206 *g* $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Gewicht der Lösung 251,265 g. Davon gebrauchten:

	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_3$	KHJ_2O_6	
g	*g*	*cc*	*g*	
25,118 =	0,22196	51,534 =	0,17151;	Cr = 51,94,
25,113 =	0,22194	51,533 =	0,17151;	Cr = 51,92,
25,097 =	0,22180	51,495 =	0,17139;	Cr = 51,93.

Im Mittel dieser 9 Bestimmungen ergibt sich Cr = **51,94.**

Gewichtsanalyse des Ammoniumdichromats.

	Angewandt $(NH_4)_2Cr_2O_7$	Erhalten Cr_2O_3	Atomgewicht des Cr
	g	*g*	
1.	2,0416	1,2316	51,97,
2.	2,1618	1,3040	51,96,
3.	2,0623	1,2562	51,98,
4.	2,1913	1,3221[1])	52,00,
5.	2,0970	1,2656	52,06,
		Mittel .	51,99.

Als Gesammtmittelwerth aus allen Bestimmungen berechnet Meineke für das Atomgewicht des Chroms

Cr = 51,94.

Diese Zahl stimmt mit der von Rawson gefundenen 52,01 gut überein, namentlich wenn man in Rücksicht zieht, dass letztere bei Reduction auf den luftleeren Raum in 51,98 übergeht.

[1]) An dieser Stelle findet sich im Original ein Druckfehler.

Erläuterungen zur Weinstatistik für Deutschland I—IV.[1])

(Jahrgänge 1886—1890).

Nachdem nunmehr seit Jahren an der Aufstellung einer Statistik über die Zusammensetzung der deutschen Weine gearbeitet und ein äusserst reichhaltiges Material an Analysen von Naturweinen und Mosten aller Wein producirenden Gaue des deutschen Reiches zusammengetragen worden ist, haben die Mitglieder der Commission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland, wie bereits in dieser Zeitschrift **30**, 534 mitgetheilt, beschlossen, einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate zu geben und einige Schlussfolgerungen zu ziehen, welche sich daraus in Bezug auf die Zusammensetzung deutscher Naturweine ableiten lassen. Das Commissionsmitglied Dr. Barth-Rufach hat auf unsere Veranlassung die Bearbeitung der seither gewonnenen Ergebnisse der Arbeiten übernommen, deren Wortlaut wir nachstehend zur Kenntniss bringen.

Dr. **Abel**-Stuttgart, Dr. **Barth**-Rufach, Dr. **E. Borgmann**-Wiesbaden, Dr. **R. Fresenius**, Dr. **H. Fresenius**, Dr. **W. Fresenius**-Wiesbaden, Dr. **Gantter**-Heilbronn a. N., Dr. **A. Halenke**-Speyer, Dr. **A. Hilger**-Erlangen, Dr. **R. Kayser**-Nürnberg, Dr. **E. List**-Augsburg, Dr. **Möslinger**-Speyer, Dr. **J. Mayrhofer**-Mainz, Dr. **L. Medicus**-Würzburg, Dr. **J. Nessler**-Karlsruhe.

Berichterstattung von Dr. Barth-Rufach.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Maximal-, Minimal- und die Durchschnittsbefunde an den wichtigeren Bestandtheilen für Moste und Weine jedes Weinbaugebietes und Jahrgangs, soweit dieselben zur Untersuchung kommen konnten, zusammengestellt und daraus ist zuletzt die mittlere Zusammensetzung der Weine jedes Gebietes berechnet. Diese Mittelwerthe können natürlich nur für eine allgemeine Charakteristik dienen und werden um so zutreffendere sein, je reichlicher und vollständiger das untersuchte Material ist. Wenn es bei der Verschiedenheit gewisser typischer Lagen desselben Weinbaugebietes vielleicht angemessen gewesen wäre, auch hier noch Trennungen bestehen zu lassen, z. B. die Pfälzer Weine des unteren von denen des oberen Gebirges, die Markgräfler Weine von den Bodenseeweinen und den Kaiserstühlern getrennt zu halten, so würde doch andererseits wieder eine zu weit gehende Spaltung innerhalb eines verhältnissmässig nicht allzu grossen Productionsgebietes die Uebersichtlichkeit der Zusammenstellung beeinträchtigen. Diese Verschiedenheiten treten beim Studium des ursprünglichen Analysenmaterials selbst scharf hervor und werden in den folgenden Ausführungen noch zu manchen besonderen Bemerkungen Anlass geben.

---

[1]) Diese Zeitschrift **27**, 729; **28**, 525; **29**, 509; **30**, 533.

Tabellarische Uebersicht über die extreme und die mittlere Zusammensetzung der Moste und Weine Deutschlands.

Rheinhessen.

			Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Zuckerfreier Extract	Säure- (u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1886er	Moste	Maximum	1,121	0,97									
		Minimum	1,076	0,49									
		Mittel	1,088	0,69									
„	Weissweine	Maximum	—	0,78	—	12,00	5,44 (mit 2,05 Zucker)	0,35	0,054	3,39	2,74	1,30	100 : 10,97
		Minimum	—	0,42	—	8,00	1,78 (mit 0,11 Zucker)	0,16	0,022	1,67	1,17	0,57	100 : 7,00
		Mittel	—	0,57	—	9,93	2,50 (mit 0,23 Zucker)	0,24	0,035	2,30	1,70	0,79	100 : 7,96
1887er	Moste	Maximum	1,111	1,40									
		Minimum	1,053	0,77									
		Mittel	1,071	1,10									
„	Weissweine	Maximum	—	1,25	—	9,93	5,68 (mit 2,47 Zucker)	0,23	0,041	3,57	2,65	1,03	100 : 10,60
		Minimum	—	0,75	—	5,94	1,99 (mit 0,07 Zucker)	0,16	0,019	1,92	0,91	0,43	100 : 7,15
		Mittel	—	0,93	—	8,00	2,80 (mit 0,31 Zucker)	0,20	0,030	2,49	1,56	0,655	100 : 8,21
„	Rothweine	Maximum	—	0,63	—	8,52	2,83	0,29	0,040	—	2,38	0,74	100 : 10,10
		Minimum	—	0,38	—	6,96	2,24	0,21	0,022	—	1,86	0,52	100 : 7,64
		Mittel	—	0,51	—	7,74	2,61	0,25	0,032	—	2,10	0,68	100 : 8,78

1888er Moste	Maximum	1,087	1,48									
	Minimum	1,046	0,74									
	Mittel	1,068	1,10									
„ Weissweine	Maximum	—	1,31	—	9,07	2,67	0,278	0,055	—	1,81	0,787	100 : 9,89
	Minimum	—	0,54	—	5,06	1,88	0,171	0,031	—	1,09	0,429	100 : 7,37
	Mittel	—	0,88	—	6,80	2,40	0,210	0,043	—	1,52	0,584	100 : 8,60
1889er Moste	Maximum	1,092	1,10									
	Minimum	1,061	0,39									
	Mittel	1,080	0,71									
„ Weissweine	Maximum	—	0,87	—	9,36	2,46	0,320	0,055	—	1,76	0,79	100 : 9,3
	Minimum	—	0,58	—	6,71	2,03	0,166	0,022	—	1,35	0,50	100 : 7.1
	Mittel	—	0,68	—	8,37	2,25	0,230	0,035	—	1,57	0,64	100 : 7,6
1890er Moste	Maximum	1,082	1,52									
	Minimum	1,049	0,63									
	Mittel	1,066	0,97									
„ Weissweine	Maximum	—	0,93	—	10,08	2,562	0,283	0,046	—	2,07	0,776	100 : 9,73
	Minimum	—	0,45	—	4,12	1,662	0,133	0,020	—	1,024	0,338	100 : 6,87
	Mittel	—	0,69	—	7,06	2,062	0,218	0,032	—	1,37	0,553	100 : 7,90
Durchschnitt:												
1886er bis 1890er Moste		1,073	0,91									
„ „ „ Weissweine		—	0,75	—	8,03	2,296	0,219	0,035	—	1,55	0,644	100 : 8,05

Rheingau und Maingau.

			Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Säure- (u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1887er	Moste	Maximum	1,093	1,54	19,01							
		Minimum	1,058	0,58	11,25							
		Mittel	1,076	0,98	15,83							
„	Weissweine	Maximum	—	1,38	—	9,94	3,24	0,29	0,057	2,35	0,90	100 : 10,37
		Minimum	—	0,56	—	5,65	2,03	0,14	0,027	1,13	0,45	100 : 7,06
		Mittel	—	0,90	—	7,93	2,67	0,17	0,041	1,77	0,70	100 : 8,75
1888er	Moste	Maximum	1,105	1,69	21,5							
		Minimum	1,046	0,86	9,5							
		Mittel	1,072	1,29	15,15	—	—	0,292				
„	Weissweine	Maximum	—	1,36	—	10,20	4,17	0,29	—	3,30	1,09	100 : 12,36
		Minimum	—	0,60	—	6,06	2,17	0,15	—	1,32	0,52	100 : 7,93
		Mittel	—	0,96	—	7,94	3,05	0,20	—	2,09	0,84	100 : 10,58
1889er	Moste	Maximum	1,107	1,10	21,43							
		Minimum	1,058	0,44	11,97							
		Mittel	1,084	0,79	17,41							
„	Weissweine	Maximum	—	0,83	—	10,90	3,20	0,33	—	2,66	1,15	100 : 12,10
		Minimum	—	0,50	—	7,82	2,41	0,15	—	1,73	0,72	100 : 7,97
		Mittel	—	0,59	—	8,57	2,70	0,21	—	2,11	0,88	100 : 10,05
1890er	Moste	Maximum	1,102	1,28	20,89							
		Minimum	1,054	0,58	10,54							

Mosel-, Ahr- und Saargebiet.

1890er Moste	Maximum	1,084	1,26								
	Minimum	1,062	0,66								
	Mittel	1,071	0,94	14,68							
1884er Weissweine	Maximum	—	0,86	—	8,56	2,54	0,163	0,035	1,96	—	—
	Minimum	—	0,61	—	7,03	1,97	0,145	0,025	1,19	—	—
	Mittel	—	0,75	—	7,69	2,16	0,155	0,031	1,41	—	—
„ **Rothweine**	Maximum	—	0,71	—	10,60	2,90	0,335	0,060	2,35	—	—
	Minimum	—	0,55	—	8,90	2,40	0,212	0,048	1,71	—	—
	Mittel	—	0,63	—	9,67	2,57	0,260	0,054	1,94	—	—
1886er Weissweine	Maximum	—	0,86	—	8,37	2,23	0,234	0,043	1,39	—	—
	Minimum	—	0,62	—	6,52	2,00	0,151	0,034	1,26	—	—
	Mittel	—	0,74	—	7,64	2,08	0,183	0,039	1,34	—	—
1887er Weisswein	— —	—	0,51	—	7,65	2,40	0,307	0,061	1,89	—	—
Durchschnitt:											
Rheingau und Maingau: Moste		1,076	0,98	15,88							
„ „ „ **Weissweine**		—	0,81	—	8,15	2,80	0,193	0,041	1,99	0,81	100 : 9,79
Mosel-, Ahr- u. Saargebiet: Moste		1,071	0,94	14,68							
„ „ „ „ **Weissweine**		—	0,67	—	7,66	2,21	0,215	0,043	1,54	—	—
„ „ „ „ **Rothweine**		—	0,63	—	9,67	2,57	0,260	0,054	1,94	—	—

Rheinpfalz.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Säure- (u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1886er Moste	Maximum	1,102	1,27								
	Minimum	1,052	0,41								
	Mittel	1,081	0,70								
1887er Moste	Maximum	1,102	1,63								
	Minimum	1,059	0,56								
	Mittel	1,078	0,96								
1888er Moste	Maximum	1,098	1,69								
	Minimum	1,032	0,61								
	Mittel	1,065	1,05								
1889er Moste	Maximum	1,114	1,17								
	Minimum	1,073	0,37								
	Mittel	1,088	0,76								
„ Weissweine	Maximum	—	0,76	—	11,23	3,26	0,27	0,074	2,50		
	Minimum	—	0,37	—	9,32	2,18	0,18	0,023	1,67		
	Mittel	—	0,50	—	10,16	2,57	0,23	0,043	2,07		
1890er Moste	Maximum	1,105	1,25								
	Minimum	1,050	0,37								
	Mittel	1,077	0,72								

Leider fehlen hier zu den geringsten Mostgewichten die entsprechenden Zuckerbestimmungen. Es fehlen auch Weinanalysen in genügender Zahl, um daraus Durchschnitts- und Minimalwerthe berechnen und aufstellen zu können.

Baden.

			Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phophorsäure	Säure- (und zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1884er	Weissweine	Maximum	0,84	0,19	9,50	2,23	0,22	0,035	1,42	0,81	100 : 10,9
		Minimum	0,45	0,10	5,50	1,62	0,17	0,013	0,85 Bodensee	0,41	100 : 7,1
		Mittel	0,63	0,13	7,62	1,93	0,19	0,024	1,30	0,61	100 : 9,0
„	Rothweine	Maximum	0,62	0,12	9,00	2,50	0,33	—	2,22	—	—
		Minimum	0,42	0,10	7,80	2,30	0,25	—	1,78	—	—
		Mittel	0,54	0,11	8,37	2,40	0,30	—	1,99	—	—
1885er	Weissweine	Maximum	0,94	0,22	8,50	2,45	0,32	0,042	1,65	0,78	100 : 11,22
		Minimum	0,40	0,10	3,30	1,45	0,15	0,014	0,74 Bodensee	0,29	100 : 7,07
		Mittel	0,62	0,13	6,33	1,86	0,20	0,024	1,24	0,57	100 : 9,00
„	Rothweine	Maximum	0,82	0,25	8,90	2,51	0,35	0,040	1,90	0,69	100 : 9,58
		Minimum	0,42	0,10	6,10	2,01	0,20	0,030	1,19	0,61	100 : 8,03
		Mittel	0,57	0,17	7,29	2,19	0,27	0,033	1,62	0,64	100 : 8,70
1886er	Weissweine	Maximum	1,20	0,23	10,50	2,60	0,36	0,073	2.16	0,99	100 : 10,96
		Minimum	0,32	0,08	3,20	1,51	0,16	0,020	0,65 [1])	0,51	100 : 6.90
		Mittel	0,59	0,12	7,17	2,08	0,23	0,036	1,49	0,72	100 : 10,40
„	Rothweine	Maximum	0,75	0,26	9,80	3,10	0,49	0,070	2,80	0,71	100 : 8,45
		Minimum	0,30	0,10	6,00	1,93	0,22	0,034	1,29	0,59	100 : 7,24
		Mittel	0,51	0,17	8,28	2,63	0,33	0,051	2,12	0,63	100 : 7,60
1887er	Weissweine	Maximum	1,50	—	9,86	2,97	0,31	—	1,81	—	—
		Minimum	0,54	—	2,28	1,68	0,14	—	0,84 Bodensee	—	—
		Mittel	0,77	—	7,35	2,15	0,20	—	1,38	—	—
„	Rothweine	Maximum	1,38	0,56	9,40	3,01	0,34	—	1,94	—	—
		Minimum	0,56	0,11	5,44	2,32	0,15	—	1,41	—	—
		Mittel	0,82	0,25	7,66	2,73	0,26	—	1,65	—	—
1888er	Weissweine	Maximum	1,50	0,22	7,07	2,91	0,27	—	1,90	—	—
		Minimum	0,74	0,14	3,82	1,73	0,19	—	0,93	—	—
		Mittel	0,96	0,19	5,05	2,35	0,22	—	1,39	—	—
„	Rothweine	Maximum	1,02	0,30	7,47	3,15	0,26	—	1,95	—	—
		Minimum	0,60	0,16	4,87	2,31	0,20	—	1,25	—	—
		Mittel	0,90	0,23	6,77	2,70	0,23	—	1,57	—	—
Durchschnitt:											
1884er bis 1888er	Weissweine		0,71	—	6,70	2,07	0,21	—	1,36	0,63	100 : 9,7
„ „ „	Rothweine		0,67	—	7,67	2,53	0,28	—	1,79	0,63	100 : 8,2

[1]) Elblingreben vom Bodensee; sehr stark peronosporakrank.

Württemberg.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Säure- (u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1884er	Weissweine										
	Maximum	—	0,72	—	8,64	2,04	0,25	0,040	1,38	0,92	100 : 12,65
	Minimum	—	0,52	—	5,87	1,56	0,15	0,019	0,99	0,56	100 : 7,7
	Mittel	—	0,62	—	7,27	1,83	0,21	0,030	1,21	0,76	100 : 10,4
„	Rothweine										
	Maximum	—	0,73	—	7,60	2,30	0,29	0,040	1,71	0,82	100 : 13,97
	Minimum	—	0,44	—	5,87	1,72	0,19	0,017	1,24	0,71	100 : 9,76
	Mittel	—	0,52	—	6,58	2,00	0,24	0,029	1,48	0,75	100 : 11,4
1885er	Weissweine										
	Maximum	—	0,85	—	9,36	2,75	0,26	0,046	1,97	0,88	100 : 13,97
	Minimum	—	0,55	—	5,87	1,76	0,17	0,026	1,06	0,66	100 : 9,40
	Mittel	—	0,67	—	6,80	2,00	0,21	0,037	1,33	0,79	100 : 11,60
„	Rothweine										
	Maximum	—	0,65	—	9,00	2,60	0,26	0,092	2,00	1,00	100 : 13,78
	Minimum	—	0,45	—	4,50	1,79	0,18	0,023	1,14	0,62	100 : 9,49
	Mittel	—	0,58	—	6,75	2,20	0,23	0,050	1,62	0,73	100 : 12,5
1886er	Weissweine										
	Maximum	—	0,82	—	7,27	2,34	0,32	0,058	1,79	1,00	100 : 13,75
	Minimum	—	0,40	—	4,62	1,64	0,17	0,024	0,90 [1])	0,55	100 : 8,37
	Mittel	—	0,62	—	6,40	1,89	0,24	0,035	1,27	0,74	100 : 11,5
„	Rothweine										
	Maximum	—	0,88	—	7,93	2,33	0,35	0,095	1,72	0,83	100 : 11,92
	Minimum	—	0,41	—	5,87	1,48	0,12	0,024	1,07 [2])	0,50	100 : 8,05
	Mittel	—	0,59	—	6,91	1,80	0,23	0,048	1,21	0,70	100 : 10,1
1887er	Weissweinmoste										
	Maximum	1,082	1,30	17,9							
	Minimum	1,068	0,90	15,0							
	Mittel	1,075	1,12	16,3							

„ Rothweinmoste	Maximum	1,088	1,28	18,2							
	Minimum	1,065	0,91	15,6							
	Mittel	1,075	1,11	16,5							
„ **Rothweine**	Maximum	—	0,90	—	7,27	2,82	0,40	0,051	1,80	0,74	100 : 11,56
	Minimum	—	0,52	—	6,39	1,92	0,18	0,021	1,12	0,61	100 : 9,28
	Mittel	—	0,75	—	6,78	2,12	0,25	0,038	1,37	0,69	100 : 10,17
1888er Moste	Maximum	—	1,70	17,16							
	Minimum	—	0,96	10,32							
	Mittel	—	1,09	13,96							
1889er Moste	Maximum	—	1,54	18,8							
	Minimum	—	0,70	8,82							
	Mittel	—	1,11	13,55							
1890er Moste	Maximum	—	1,32	18,3							
	Minimum	—	0,68	7.0							
	Mittel	—	0,98	13,77							
1888er bis 1890er Rothweine	Maximum	—	1,04	—	7,27	2,33	0,32	0,057	1,78	0,56	100 : 11,2
	Minimum	—	0,50	—	4.44	1,77	0,20	0,032	0,98[3])	0,44	100 : 7
	Mittel	—	0,70	—	6,03	2,01	0,26	0,045	1,31	0,50	100 : 8,62
Gesammtdurchschnitt:											
1887er bis 1890er Moste		—	1,08	14,82							
1884er bis 1887er Weissweine		—	0,64	—	6,82	1,91	0,22	0,034	1,27	0,76	100 : 11,2
1884er bis 1890er Rothweine		—	0,63	—	6.61	2,03	0,24	0,042	1,44	0,67	100 : 10,6

1) Elbling. 2) Trollinger. 3) Trollinger.

Unterfranken.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Wein-geist	Extract	Mineral-stoffe	Phosphor-säure	Säure- (und zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1887er Moste	Maximum	1,095	1,02	21,23							
	Minimum	1,072	0,64	14,66							
	Mittel	1,086	0,80	17,90							
„ Weine	Maximum	—	0,97	—	10,85	3,52	0,28	0,047	2,81	0,95	100 : 10,30
	Minimum	—	0,66	—	4,94	1,94	0,13	0,018	1,02	0,53	100 : 7,06
	Mittel	—	0,73	—	9,00	2,44	0,16	0,032	1,71	0,82	100 : 9,10
1888er Moste	Maximum	1,086	1,20	17,5	—	—	0,44	0,084			
	Minimum	1,066	0,75	13,5	—	—	0,33	0,044			
	Mittel	1,077	0,98	15.7	—	—	0,39	0,066			
„ Weine	Maximum	—	1,70	—	9,29	2,98	0,32	0,073	2,37	—	100 : 10,79
	Minimum	—	0,57	—	3,59	1,76	0,15	0,010	0,76[1])	—	100 : 6,94
	Mittel	—	0,99	—	6,37	2,38	0,21	0,040	1,39	—	100 : 8,36
1889er Moste	Maximum	1,084	1,31	17,2							
	Minimum	1,058	0,90	12,0							
	Mittel	1,074	1,06	15,1							
„ Weine	Maximum	—	0,80	—	8,43	3,04	0,34	0,071	2,59	0,82	100 : 10,91
	Minimum	—	0,44	—	5,94	1,86	0,14	0,027	1,23	0,48	100 : 7,18
	Mittel	—	0,61	—	7,31	2,25	0,21	0,041	1,64	0,66	100 : 8,98
1890er Moste	Maximum	1,081	1,09	16.6							
	Minimum	1,060	0,76	12.3							
	Mittel	1,074	0,86	15,1							
„ Weine	Maximum	—	1,20	—	9,84	2,86	0,34	0,070	2,40		
	Minimum	—	0,46	—	4,12	1,73	0,15	0,016	0,84[2])		
	Mittel	—	0,73	—	7,18	2,21	0,20	0,034	1,48		
Durchschnitt:											
1887er bis 1890er Moste		1,078	0,92	15,9							
„ „ „ Weine		—	0,76	—	7,46	2,32	0,20	0,037	1,55	—	100 : 8,81

1) Wollbacher Elbling und Sylvaner. 2) Randesackerer Sylvaner.

Schlesien.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Wein-geist	Extract	Mineral-stoffe	Phos-phor-säure	Säure-(u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Wein-geist zu Glycerin
1886er Moste	Maximum	1,086	2,10	19,23							
	Minimum	1,055	0,57	10,64							
	Mittel	1,070	0,90	15,80							
1887er Moste	Maximum	1,073	1,06	15,10	—	—	—	0,0144			
	Minimum	1,062	0,86	13,90	—	—	—	0,0135			
	Mittel	1,068	0,97	14,70	—	—	—	0,0140			
Durchschnitt:		1,069	0,93	15,20	—	—	—	0,014			

Sachsen.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Wein-geist	Extract	Mineral-stoffe	Phos-phor-säure	Säure-(u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Wein-geist zu Glycerin
1887er bis 1890er Weine	Maximum	—	1,41	—	9,14	3,42	0,35	0,067	2,25	0,805	100 : 9,88
	Minimum	—	0,56	—	6,07	2,25	0,22	0,030	1,55	0,552	100 : 7,51
	Mittel	—	0,80	—	7,90	2,71	0,27	0,048	1,91	0,687	100 : 8,70
1890er Moste	Maximum	1,081	0,88								
	Minimum	1,076	0,87								
	Mittel	1,078	0,88								

Elsass.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Säure- (u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1884er Weissweine	Maximum	—	0,78	—	9,00	2,34	0,343	—	1,71	0,952	100 : 12,30
	Minimum	—	0,45	—	5,53	1,64	0,181	—	1,08	0,445	100 : 7,70
	Mittel	—	0,60	—	7,14	2,02	0,239	—	1,42	0,669	100 : 9,30
1885er Weissweine	Maximum	—	0,78	—	10,00	2,59	0,33	—	2,10	0,88	100 : 10,50
	Minimum	—	0,48	—	4,62	1,61	0,16	—	1,01	0,33	100 : 7,01
	Mittel	—	0,62	—	6,70	1,97	0,21	—	1,35	0,56	100 : 8,30
1886er Weissweine	Maximum	—	0,70	—	9,14	2,31	0,26	—	1,77	0,96	100 : 11,31
	Minimum	—	0,46	—	4,81	1,75	0,18	—	1,14	0,48	100 : 8,63
	Mittel	—	0,58	—	7,02	1,90	0,23	—	1,32	0,68	100 : 9,70
1884er bis 1886er Rothweine	Maximum	—	0,76	—	9,00	2,75	0,32	—	2,19	0,940	100 : 10,70
	Minimum	—	0,48	—	7,36	2,02	0,20	—	1,34	0,512	100 : 7,30
	Mittel	—	0,61	—	8,00	2,41	0,25	—	1,80	0,720	100 : 9,00
1887er Moste	Maximum	1,095	1,69								
	Minimum	1,058	0,62								
	Mittel	1,077	1,13								
„ Weissweine	Maximum	—	1,60	—	11,23	2,97	0,34	0,031	1,79	0,92	100 : 10,13
	Minimum	—	0,34 [1])	—	4,62	1,76	0,14	0,004	1,06	0,34	100 : 6,41 [2])
	Mittel	—	0,90	—	8,63	2,26	0,18	0,015	1,36	0,66	100 : 7,64
„ Rothweine	Maximum	—	1,16	—	10,69	3,08	0,29	0,047	2,37	0,88	100 : 10,28
	Minimum	—	0,42	—	7,33	2,19	0,16	0,009	1,47	0,52	100 : 7,10
	Mittel	—	0,79	—	8,56	2,61	0,22	0,019	1,82	0,69	100 : 8,09

1888er Moste	Mittel	1,071	1,29								
„ Weissweine	Maximum		1,08		8,60	2,43	0,26	0,054	1,57	0,62	100 : 9,85
	Minimum		0,51	—	3,20	1,53	0,17	0,015	0,99[3]	0,23	100 : 7,07
	Mittel	—	0,70		6,31	1,99	0,22	0,086	1,29	0,49	100 : 7,70
„ Rothweine	Maximum	—	0,85	—	8,00	3,25	0,23	0,030	2,40	0,93	100 : 15,50[4]
	Minimum	—	0,56	—	6,00	2,17	0,21	0,014	1,60	0,74	100 : 9,94
	Mittel	—	0,67	—	7,09	2,57	0,22	0,021	1,90	0,82	100 : 11,62
1889er Moste	Mittel	1,082	1,24	17,74							
„ Weissweine	Maximum	—	0,95	—	9,20	2,50	0,24	0,058	1,51	0,72	100 : 9,41
	Minimum	—	0,53	—	5,31	1,67	0,15	0,008	1,12	0,48	100 : 6,20[5]
	Mittel	—	0,62	—	7,55	1,91	0,20	0,031	1,29	0,56	100 : 7,42
1890er Moste	Mittel	1,072	1,12	15,5	—	—	—	0,048			
„ Weissweine	Maximum	—	0,92	—	10,16	2,38	0,33	0,056	1,56	0,79	100 : 10,36
	Minimum	—	0,48	—	5,28	1,76	0,15	0,009	1,08	0,43	100 : 6,80
	Mittel	—	0,72	—	6,72	2,01	0,21	0,033	1,29	0,56	100 : 8,30
Durchschnitt:											
1887er bis 1890er Moste		1,075	1,20								
1884er bis 1890er Weissweine		—	0,69	—	7,15	2,01	0,21	0,029	1,33	0,60	100 : 8,30
1884er bis 1888er Rothweine		—	0,69	—	7,88	2,53	0,23	0,020	1,83	0,74	100 : 9,60

1) Ortlieber von St. Pilt. 2) Ruländer von Bebelnheim.

3) Weilerthaler. Reben von Peronospora und Frost, Trauben von Sauerwurm und Fäule beschädigt.

4) Der anfänglich höhere Weingeistgehalt war durch Kuhneneinwirkung erniedrigt und dadurch das Verhältniss von Glycerin zu Weingeist abnorm erhöht worden.

5) Hat in eingeschwefeltem Fass unter nachtheiliger Einwirkung der schwefligen Säure vergohren.

Lothringen.

		Spec. Gew.	Freie Säure	Zucker	Weingeist	Extract	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Säure- (u. zucker-) freier Extractrest	Glycerin	Verhältniss von Weingeist zu Glycerin
1884er Weissweine	Maximum	—	1,27	—	9,24	2,53	0,25	—	1,53	0,83	100 : 10,6
	Minimum	—	0,47	—	5,94	1,73	0,15	—	1,03	0,50	100 : 8
	Mittel	—	0,77	—	7,66	2,04	0,17	—	1,27	0,63	100 : 8,3
1884er Rothweine	Maximum	—	0,64	—	8,36	2,45	0,29	—	1,88	0,80	100 : 10,71
	Minimum	—	0,51	—	5,25	1,96	0,17	—	1,37	0,43	100 : 7,1
	Mittel	—	0,59	—	7,38	2,14	0,22	—	1,55	0,59	100 : 8
1885er Rothweine	Maximum	—	0,68	—	7,27	2,35	0,23	—	1,70	0,70	100 : 13,03
	Minimum	—	0,62	—	5,50	1,89	0,19	—	1,21	0,46	100 : 8,20
	Mittel	—	0,64	—	6,18	2,04	0,21	—	1,40	0,58	100 : 9,38
1886er Weissweine	Maximum	—	0,91	—	6,43	1,97	0,23	—	1,35	0,68	100 : 11,43
	Minimum	—	0,50	—	5,25	1,66	0,18	—	1,02	0,43	100 : 6,84
	Mittel	—	0,68	—	6,00	1,83	0,20	—	1,15	0,54	100 : 9,12
1886er Rothweine	Maximum	—	0,64	—	7,33	2,72	0,39	—	2,08	0,74	100 : 10,37
	Minimum	—	0,46	—	5,69	1,96	0,24	—	1,50	0,54	100 : 9,49
	Mittel	—	0,55	—	6,72	2,28	0,29	—	1,73	0,65	100 : 9,67
1887er Weissweine	Maximum	—	1,03	—	8,93	2,15	0,19	0,031	1,37	0,83	100 : 10,72
	Minimum	—	0,64	—	7,73	2,03	0,123	0,006	1,02	0,63	100 : 7,05
	Mittel	—	0,82	—	8,38	2,08	0,17	0,015	1,26	0,73	100 : 8,7
1887er Rothweine	Maximum	—	0,81	—	8,29	2,25	0,28	0,038	1,70	0,69	100 : 9,7
	Minimum	—	0,49	—	6,93	1,57	0,13	0,003	0,98[1]	0,42	100 : 5,8
	Mittel	—	0,63	—	7,67	1,98	0,22	0,016	1,35	0,54	100 : 7,04
Durchschnitt:											
1884er bis 1887er Weissweine		—	0,76	—	7,35	1,98	0,18	0,015	1,22	0,63	100 : 8,7
1884er bis 1887er Rothweine		—	0,60	—	7,00	2,11	0,24	0,016	1,51	0,59	100 : 8,52

1) [illegible] Longeville, ebene Lage; Reben hatten von Peronospora zu leiden.

Allgemeine Charakteristik der Weine der deutschen Weinbaugebiete.

Der Einfluss der Witterungsverhältnisse jedes Jahrgangs auf die Qualität des Weines hat sich ziemlich gleichmässig für alle Productionsgebiete in der Weise geltend gemacht, dass sich die Jahrgänge von 1884 bis 1890 nach der Güte in nachstehende Reihenfolge bringen lassen, in welcher der beste Jahrgang voran, der geringste zuletzt steht:

1884, 1886, 1887, 1889, 1890, 1885, 1888.

Auch die Rebsorte beeinflusst in den verschiedenen Weinbaugebieten die Güte des Weines in wesentlich gleichartiger Weise.

Es liefert unter den verbreiteteren Sorten die kräftigsten Weissweine: der Riesling, Traminer, Ruländer; die geringsten der Elbling; mittelstarke der Sylvaner, Ortlieber, Gutedel.

Die kräftigsten Rothweine giebt der Burgunder; die geringsten der Trollinger, wohl zum Theil deshalb, weil diese späte Sorte bei uns meist nicht genügend vollreif wird; mittlere Rothweine liefert der St. Laurent, Portugieser und Gamey.

Extract und Extractrest.

Als unterste Grenzen des Gesammtextractgehalts sind beobachtet worden:

In Rheinhessen 1,66 %,
im Rheingau 2,03 %,
im Mosel- und Saargebiet 1,97 %,
in Baden 1,45 % bei einem 1885er Elblingwein vom Bodensee,
in Württemberg 1,48 % bei einem 1886er Trollinger,
in Unterfranken 1,73 %,
im Elsass 1,53 %,
in Lothringen 1,57 %.

Zu einer Aufstellung der Minimalwerthe für den Extractgehalt der Pfälzer Weine mangelt es an dem nöthigen statistischen Material.

Die Mittelwerthe für den Gesammtextractgehalt der Weine jedes Landes sind aus den letzten Zeilen der betreffenden Tabellen ersichtlich.

Wenn wir unter Körper des Weines dessen neutrale Extractbestandtheile (Extractrest) verstehen, so gibt unter den Weissweinreben der Riesling die körperreichsten, der Elbling die

körperärmsten; unter den Rothweinreben der Burgunder die körperreichsten, der Trollinger die körperärmsten Weine.

Die Verhältnisse prägen sich insbesondere auch bei eingehender Prüfung der Mostuntersuchungsergebnisse aus, wenn wir da, wo gewichtsanalytische Zuckerbestimmungen vorliegen, die Trockensubstanzwerthe aus dem specifischen Gewicht mit den festgestellten Zuckergehalten vergleichen.

Die bisher an Mosten ausgeführten Trockensubstanzbestimmungen haben ergeben, dass die Trockensubstanzgehalte in 100 Raumtheilen filtrirten Mostes von einem bestimmten specifischen Gewicht im Allgemeinen ziemlich genau den in der W. Schultze'schen Tabelle[1]) für 100 Gewichtstheile Bierwürze angegebenen Werthen entsprechen. Daraus folgt, nebenbei gesagt, dass das specifische Gewicht der trockenen Mostextractsubstanz selbst, so wie sie bei unseren Extractbestimmungen aus 10 *cc* Most nach dem Eindampfen und dreistündigen Trocknen im Wasserbadkasten zur Wägung kommt, grösser ist als das des nach der Schultze'schen Trockensubstanzmethode gewonnenen Bierwürzeextractes, und zwar etwa = 1,7.

Geprüft sind jene Tabellenangaben bei Mosten bis jetzt nur für die Werthe zwischen 50 und 85° Oechsle, und es wäre erwünscht, wenn in jedem Weinbaugebiet hierfür noch eine grössere Anzahl von Trockensubstanzbestimmungen neben der Bestimmung des specifischen Gewichts und des Zuckers bei typischen Mosten ausgeführt würden.

Nach der in angegebener Weise zu benutzenden Schultze'schen Tabelle stellt sich der Trockensubstanzgehalt für filtrirte Moste verschiedener specifischer Gewichte folgendermaassen:

Specifisches Gewicht	Trockensubstanz %	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz %
1,040	10,2	1,080	19,7
1,045	11,4	1,085	20,9
1,050	12,6	1,090	22,0
1,055	13.8	1,095	23,1
1,060	15,0	1,100	24,1
1,065	16,2	1,105	25,2
1,070	17,4	1,110	26,3
1,075	18,6		

[1]) Diese Zeitschrift **19**, 104.

Geht man von dieser fragmentarisch mitgetheilten Tabelle über den Trockensubstanzgehalt aus, so lassen nun die in unserem bisherigen statistischen Material niedergelegten Mostuntersuchungsergebnisse Folgendes erkennen:

Die Moste der Gutedel-, Ortlieber-, Elbling-, Portugieser-, und Trollinger-Trauben von 50—80° Oechsle haben etwa 2—2,2% Nichtzucker, davon 0,7—1,2% Neutralkörper;

diejenigen derselben Traubensorten von 80—90° Oe. zeigen 2,2 bis 2,7% Nichtzucker, davon 1,2—1,7% Neutralkörper.

Die Moste der Sylvaner-, Ruländer-, Traminer-, St. Laurent- und Burgundertrauben von 60—85° Oe. haben 2,5—3% Nichtzucker, davon 1,5—2,2% Neutralkörper;

diejenigen der Ruländer-, Traminer- und Burgundertrauben von 85 bis 110° Oe. haben 3—3,5% Nichtzucker, davon 2,2—3% Neutralkörper.

Die Moste der Rieslingtrauben von 70—85° Oe. zeigen 3—3,5% Nichtzucker, davon 2—2,7% Neutralkörper;

diejenigen der Rieslingtrauben von 85—110° Oe. enthalten 3,5 bis 4% Nichtzucker, davon 2,7—3,5% Neutralkörper.

Diese Darlegungen lassen an der Hand vorstehender Tabelle im Allgemeinen recht gut zutreffende Schlüsse auf den Zuckergehalt eines Mostes aus seinem specifischen Gewicht ziehen und sie behalten auch dann im Wesentlichen ihren Werth, wenn reicheres Material an Trockensubstanzbestimmungen und Zuckerbestimmungen unter Berücksichtigung aller für den Most in Betracht zu ziehenden Factoren die angegebenen Zahlen vielleicht später noch ein wenig modificiren sollte.

Sie deuten aber auch schon darauf hin, dass die verschiedenen Rebsorten in demselben Sinne verschieden körperreiche Weine erwarten lassen, als sie verschieden körperreiche Moste liefern, wie dies durch die Weinuntersuchungsergebnisse bestätigt worden ist.

In den dünnsten Mosten mit 0,7% gelöstem Neutralkörper wird hiervon verhältnissmässig wenig während der Gährung abgeschieden werden. Durch die Gährung selbst aber entsteht als neuer neutraler Extractkörper Glycerin, und zwar von 10% Zucker unter normalen Mostvergährungsverhältnissen mindestens 0,35%, so dass ein solcher geringer Wein aus dünnmostigen Traubensorten gewöhnlich nicht viel über 1% Extractrest haben wird.

Ausnahmsweise kann, wenn unter starkem Einfluss der Blattfallkrankheit oder anderer die Reife verhindernder Schädigungen der Zuckergehalt unter 10% zurück bleibt, bei jenen dünnsaftigen Trauben-

sorten der neutrale Extractkörper auch einmal unter 1 % bleiben; doch behalten diese Vorkommnisse eben den Charakter von Ausnahmen, hervorgebracht durch abnorme Verhältnisse.

Hierfür können einzelne badische Elblingweine des Bodenseegebietes und des Tauberthales, besonders aus den geringen Jahrgängen 1885 und 1888, ferner einzelne Elbling- und Trollingerweine Württembergs, je ein Elbling- und Sylvanerwein Unterfrankens, ein 1888er Elbling- und Ortlieberwein vom Weilerthal, einem ziemlich hoch gelegenen und etwas rauhen kleinen Productionsgebiet im Elsass, als Beispiele angezogen werden.

Die aus von der Peronospora stark beschädigten Weinbergen stammenden Weine zeichnen sich gewöhnlich durch einen Weingeistgehalt von weniger als $4^1/_2$ Gewichtsprocent (entstanden aus einem Most von weniger als 9 % Zucker) und durch einen ziemlich hohen Säuregehalt aus; doch kann der letztere, wie bei dem Weilerthaler Wein, insbesondere dann auch fehlen, wenn die unreifen Trauben von frühen Herbstfrösten oder von der zweiten Jahresgeneration des Sauerwurms stark beschädigt sind. Hat der Sauerwurm die Weinbeeren angebohrt, dann erfolgt das Eindringen von Schimmelpilzen in das Innere der Weinbeeren und unter geeigneten Witterungsverhältnissen eine weitgehende Schimmelfäule, welche einen grossen Theil der Säure zerstören kann, so dass schliesslich der Traubensaft dünn, zuckerarm und doch dabei auch säurearm wird. So lange hiervon, wie dies gewöhnlich der Fall ist, nur ein gewisser, nicht zu hoher Procentsatz der Beeren betroffen wird, führt diese letztere Schädigung nicht zu Abnormitäten in der Weinzusammensetzung; dies geschieht vielmehr erst dann, wenn die Sauerfäule der Trauben auf einer grösseren Rebfläche eine allgemeine wird.

Im Gegensatz hierzu zeigen die reinen Rieslingweine uud die Rieslingtraubensaft enthaltenden Weine schon in ihren geringeren und noch viel mehr in ihren feinen und hochfeinen Qualitäten Extractreste von oft mehr als 2 % und selten weniger als 1,5 %, was bei Berücksichtigung des oben aufgeführten Nichtzuckergehaltes im Moste auch dann erklärlich ist, wenn durch die lebhaftere Gährung dieser Moste ein nicht unerheblicher Theil des ursprünglichen Nichtzuckers abgeschieden oder verbraucht wird. Den Rieslingweinen stehen hierin am nächsten die im Allgemeinen säureärmeren Traminer.

Von den oben behandelten Abnormitäten abgesehen erreichen im Uebrigen die Weissweine aller Gaue den schon früher als unterste Grenze angenommenen Werth von 1 % für den Extractrest.

Der durchschnittliche Extractrestgehalt der untersuchten naturreinen Proben beträgt für die Weissweine von:

Rheinhessen (vornehmlich Sylvaner, Ruländer, Elbling, Riesling)	1,55 %
Rheingau und Maingau (vornehmlich Riesling, Sylvaner, wenig Elbling)	1,99 %
Rheinpfalz (vorherrschend Traminer, Riesling, Sylvaner)	2,07 % [1]
Mosel-, Ahr- und Saargebiet (vorzugsweise Riesling)	1,54 %
Baden (vorherrschend Gutedel, Elbling, Ruländer, Traminer)	1,36 %
Württemberg (weiss gekelterte Trollinger, Burgunder, Elbling, Sylvaner)	1,27 %
Unterfranken (zumeist Sylvaner, Riesling, Elbling)	1,55 %
Elsass (hauptsächlich Ortlieber, Elbling, Gutedel, Ruländer, auch Riesling)	1,33 %

Für den Extract- und insbesondere den eigentlichen Körpergehalt der Rothweine kommt der Umstand in Betracht, dass die Rothweine in Folge ihrer Bereitungsweise (gewöhnlich vierzehntägiges Vergähren in Berührung mit den Trestern) ausser den im Safte selbst enthaltenen Trockensubstanz-Bestandtheilen solche auch aus Hülsen und Kämmen aufnehmen. Diese Weine werden daher gewöhnlich extractreicher sein als die Weissweine entsprechender oder derselben Traubensorten. Insbesondere wird in den Rothweinen auch mehr Gerbstoff enthalten sein als in den Weissweinen. Wenn hiervon die Trollinger Weine zuweilen eine Ausnahme machen, so ist dies deshalb der Fall, weil sie als späte Trauben in unseren Breiten und unter den gewöhnlichen Bodenverhältnissen bis zur Zeit der Lese oft nicht ihre vollkommene Vollreife erlangt haben; dann ist die Haut der Beere noch sehr dick, enthält schon an sich noch nicht viel Tannin und gibt davon noch weniger an den dünnen, sauren, zucker- und später weingeistarmen Traubensaft ab. Das ist unter klimatischen Verhältnissen, wo der Trollinger vollkommen ausreifen kann, wie in Südtyrol, ganz anders; dort liefert derselbe kräftige, farb- und gerbstoffreiche Weine, während er in Deutschland in den meisten Jahrgängen die oben erwähnten Abnormitäten zeigt.

Beerweine, bei denen die Maische nur mit den Hülsen und ohne die Kämme vergährt, sind etwas weniger extract- und gerbstoffreich, als die mit den Kämmen vergohrenen Rothweine; doch bleiben insbesondere die badischen Beerweine aus Burgundertrauben weit über dem

[1] Zu wenig statistisches Weinmaterial für ein Durchschnittsbild.

Minimum von 1,19% Extractrest, welches bei einem 1885er rothen Seewein aus hauptsächlich blauem Sylvaner beobachtet worden ist.

Der durchschnittliche Extractrestgehalt der Rothweine stellt sich aus dem vorhandenen statistischen Material wie folgt:

Rheinhessen (Frühburgunder und Portugieser) 2,10%
(wenige Analysen).
Rheinpfalz (Portugieser), Weinanalysen fehlen.
Rheingau (Burgunder), Weinanalysen fehlen.
Ahrgebiet (Frühburgunder) . . - 1,94%
Baden (Burgunder, blauer Sylvaner) 1,79%
(Minimum 1,19%).
Württemberg (Trollinger, Limberger, Burgunder) . . . 1,44%
(Minimum 0,98% bei Trollinger, vergleiche oben).
Elsass (Burgunder, St. Laurent, Portugieser) 1,83%
(Minimum 1,34%).
Lothringen (Burgunder, Gamey) 1,51%
(Minimum 0,98% bei Gamey).

Weingeist.

Auf den Weingeistgehalt der Weine haben neben der Traubensorte die klimatischen Verhältnisse des Productionsgebietes, die Bodenverhältnisse der Reblage, die besonderen Witterungsverhältnisse des Jahrganges und die Krankheiten, denen die Reben und der Wein ausgesetzt waren, den grössten Einfluss.

Soweit diese Factoren nicht schon in den vorhergehenden Darlegungen berührt worden sind, mögen sie hier kurz Erwähnung finden.

Die mittleren Weingeistgehalte der Weine jedes Bezirks sind aus der Tabelle über Extrem- und Durchschnittswerthe ersichtlich.

Rheinhessen und der Rheingau liefern ihre stärksten Weine zumeist auf sonnigen, steinigen Thonschiefer- und kräftigen Lehmböden; Mosel und Saar auf Glimmerschieferböden; die Rheinpfalz in ihrem »unteren Gebirg« auf Lehm- und steinigen Sandböden; Baden auf verwitterten Granit- und Basaltböden; Württemberg auf Keupermergel; Unterfranken auf Muschelkalk; Elsass-Lothringen auf Granit-, Buntsandstein- und Kalkböden. Doch sind speciell die Rothweine aus Burgundertrauben auf den Kalkböden unbeschadet ihrer Kräftigkeit blasser in der Farbe als diejenigen auf Sandstein- und Granitböden.

In Elsass-Lothringen ist die Wahrnehmung gemacht und durch Beobachtungen in den anderen Weinbaubezirken bestätigt worden, dass die Reben auf besonders kalireichen und kalkarmen Böden eine wesentlich grössere Widerstandsfähigkeit gegen Rebkrankheiten und speciell gegen die Blattfallkrankheit besitzen wie die Reben auf kaliärmeren Kalkböden. Auch ist fast allen Bodenarten, welche bei sonniger Lage besonders feine Qualitätsweine produciren, ein reicher Kaligehalt gemeinsam. Endlich wurde durch die elsässischen Untersuchungen vegetativer Reborgane auf das Bestimmteste dargethan, dass die einjährigen Holztriebe und die frischen Gipfeltriebe der edleren Rebsorten procentisch viel kali- und auch phosphorsäurereicher sind als die der geringeren, dass ferner die Holz- und Gipfeltriebe der gleichen Rebsorten in den besseren Jahrgängen viel mehr Kali- und Phosphorsäure enthalten als in den geringeren, und dass die Differenz im Kali- und Phosphorsäuregehalt der genannten vegetativen Reborgane um so grösser ist, je grösser der Qualitätsunterschied des Traubensaftes sich gestaltet.

Wenn feine Weine aus spät reifenden, edlen Traubensorten (wie der Riesling) gezogen werden sollen, dann müssen die betreffenden Reben also auf kalireichem Boden und besonders in sonniger, warmer Lage angepflanzt sein, damit der Traubensaft seine erst mit der Vollreife oder der edlen Ueberreife (Edelfäule) eintretenden Vorzüge auch wirklich entwickeln kann. Eine edle, aber spät reifende Rebsorte auf ungeeignetem, kaltem Boden gibt oft nur einen sehr mittelmässigen und bei zu früher Lesezeit sogar einen geringen Wein.

Natürlich haben auch Rebkrankheiten, wie die schon erwähnte Blattfallkrankheit (Peronospora), ferner der Mehlthau (Oïdium), der Schwarzbrenner (Sphaceloma), der Wurzelschimmel (Dematophora), der Sauerwurm (Tortrix), Frostschäden, die Gelbsucht einen ganz wesentlichen Einfluss auf die im Weingeistgehalt zum Ausdruck kommende Qualität des Weines; sei es, dass jene Krankheiten speciell die normale Reife der Trauben verhindern, sei es, dass sie das gesammte Wachsthum des Rebstocks schädigen.

Die durch fehlerhafte Kellerbehandlung entstehenden Weinkrankheiten und ihr Einfluss auf die Zusammensetzung des Weines werden Gegenstand eines besonderen Abschnitts dieser Besprechungen sein.

Das Verhältniss zwischen Weingeist und Glycerin.

Die früheren Karlsruher[1]) und die Geisenheimer[2]) Untersuchungen über den Einfluss gährungsschädlicher Einwirkungen auf die Zusammensetzung des Weines haben speciell für das Verhältniss von Weingeist zu Glycerin dargethan, dass dasselbe je nach dem glatteren oder ungünstigeren Verlauf der Gährung erheblichen Schwankungen unterliegen kann. Als die Gährung und die Glycerinbildung besonders benachtheiligend wurden erkannt: Zu niedrige Temperatur des Gährraumes; zu geringer Nährstoffgehalt für die Hefe; ein gewisser Gehalt der Gährflüssigkeit an Essigsäure; das Vorhandensein selbst geringer Mengen von schwefliger Säure.

Für gesunde Traubenmoste aber sind bis jetzt diese Schwankungen mit sehr wenigen Ausnahmen zwischen 7 und 14 Theilen Glycerin auf 100 Gewichtstheile Weingeist begrenzt geblieben, und auch das hier vorliegende Material widerspricht im Allgemeinen diesen bisherigen Beobachtungen nicht. Eine erhebliche Abweichuug davon kam nur vor bei einem abnormen lothringischen Gameywein aus der Ebene bei Longeville; dort war das Verhältniss 5,8 Theile Glycerin auf 100 Theile Weingeist. Geringere Abweichungen nach unten zeigen manche elsässischen Weine, bei denen der flotte Verlauf der Gährung durch Einfüllen der betreffenden Moste in geschwefelte Fässer von vornherein gehemmt war. Die Abweichung nach oben bei einem 1888er elsässischen Rothwein bis zu 15,5 Theilen Glycerin auf 100 Gewichtstheile Weingeist erklärt sich dadurch, dass dieser Wein ursprünglich mehr Weingeist enthalten hatte, und dass ein erheblicher Theil des Weingeistes, nicht aber zugleich ein entsprechender Theil Glycerin, durch Kahmpilzeinwirkung auf den Wein zerstört worden ist.

Mineralbestandtheile.

Die Gesammtmenge der Mineralbestandtheile wurde im Durchschnitt in jedem Weinbaubezirk zu etwa 0,2 % gefunden; doch gehen in einzelnen Fällen die Aschengehalte, z. B. bei lothringischen und württembergischen Weinen bis auf 0,12, bei fränkischen und hessischen Weinen bis auf 0,13 % herunter. Sowohl der Zusatz von Zucker ohne Wasser,

---

[1]) Weinlaube 1885. Seite 61, 97 ff.

[2]) Weinbau und Weinhandel 1887, Seite 4.

als auch noch viel mehr der Zusatz von wässeriger Zuckerlösung vermindert die Menge der Aschenbestandtheile, während andererseits durch Verschnitt mit Tresterwein und besonders mit Hefenwein zwar der Extractgehalt des Weines erniedrigt, aber sein Aschengehalt entweder auf gleicher Höhe gehalten oder sogar vermehrt werden kann, da Trester- und Hefenwein gewöhnlich wenig Extract und mehr Aschenbestandtheile enthalten als Naturweine. Die Tresterweine sind bei niedrigem Gesammtextractgehalt besonders reich an Gerbstoff.

Von besonderem Interesse schien die Feststellung von Grenzen für einen wichtigen Mineralbestandtheil im Weine zu sein, nämlich für die Phosphorsäure.

Je mehr vollreif die Trauben geerntet worden und je feiner in der Qualität sie sind, desto mehr Phosphorsäure enthalten die Moste und schliesslich auch die Weine, und Rothweine wiederum (infolge der längeren Berührung des Saftes mit Trestern und Kernen) mehr als Weissweine; von den letzteren sind diejenigen, welche sofort abgepresst werden, phosphorsäureärmer als jene Weissweine, für deren Gewinnung man die eingestampften oder gerellten Trauben vor dem Keltern 1—2 Tage angähren lässt.

Im Durchschnitt hat man in den Weinen aller Bezirke 0,02 bis 0,04 % Phosphorsäure nachgewiesen.

Aber unter ungünstigen Reifeverhältnissen kann der Phosphorsäuregehalt bis unter 0,01 % sinken, und manche mittleren und geringen Traubensorten erreichen auch im vollreifen Zustande in ihren Weinen 0.02 % Phophorsäure nicht.

Der Verbrauch an Phosphorsäure aus dem Most bei der Gährung durch die Hefe scheint je nach der Menge der ursprünglich im Most vorhanden gewesenen Phosphorsäure verschieden und im Allgemeinen kein übermässig grosser zu sein, so dass ein phosphorsäurereicher Most in allen Fällen auch einen phosphorsäurereichen Wein liefert.

Wir finden im Rheingau, an der Ahr, in Unterfranken, in der Pfalz, in Baden Weine mit 0,06—0,07 %, in Württemberg sogar Rothweine mit 0,09 % Phosphorsäure.

Im Gegensatz hierzu aber haben elsässische Naturweissweine von Elbling- und Ortliebertrauben zuweilen nur 0,004 und 0,008 %, unterfränkische und badische nur 0,01 % Phosphorsäure, so dass ein niedriger Phosphorsäuregehalt allein keinen Anhalt für die Beanstandung eines Weines bieten kann.

Beziehungen zwischen Mosten und den daraus entstehenden Jungweinen.

Für Vergleiche zwischen Traubenmosten und den dazu gehörigen Jungweinen liefern die aus dem Rheingau von den Jahrgängen 1887 bis 1889, aus der Pfalz von 1889, aus Unterfranken von 1887—1890 vorhandenen Untersuchungen entsprechender Moste und Weine ein interessantes Material.

Danach entsteht im Rheingau im Durchschnitt (zum Vergleich herangezogen wurden im Ganzen 74 Moste und die 74 entsprechenden Jungweine, überwiegend von Rieslingtrauben) aus einem Most von 83 ° Oe. und 10 $^0/_{00}$ Säure, welcher 17 % Zucker und etwa $3^1/_2$ % Nichtzucker enthält, ein Jungwein von 8,1 Gewichtsprocent Weingeist, 2,83 % Extract und 8,2 $^0/_{00}$ Säure. Es entspricht also der Weingeistgehalt meist der nach Pasteur zu erwartenden Menge von 48,4 % des Zuckers; er kann aber auch um ein Geringes dagegen zurückbleiben, sei es, dass eine geringe Menge von Weingeist noch während der Mostgährung wieder zerstört wird, sei es, dass ein Theil des Zuckers unvergohren oder in unvergährbare Extractbestandtheile umgewandelt zurückbleibt. Diese Verhältnisse bedingen, dass man für die Rheingauer Weine, und besonders für die Rieslingweine, als Norm annehmen kann, der Weingeistgehalt in Gewichtsprocenten sei gleich dem zehnten Theile der Oechsle'schen Grade, in denen das specifische Gewicht des ursprünglichen Mostes ausgedrückt wird. Die Säure vermindert sich bei der ersten Gährung für Moste von 8—10 $^0/_{00}$ anfänglichem Säuregehalt durchschnittlich um 2 $^0/_{00}$; für saurere Moste ist die Verminderung meist stärker, für mildere Moste geringer, für Moste von 5 und weniger als 5 $^0/_{00}$ ist sie ganz geringfügig.

Bei den nicht ganz so extractreichen Pfälzer- und Frankenweinen stellte sich der Weingeistgehalt im Verhältniss zum Mostgewicht etwas höher als bei den Rheingauweinen.

Acht Pfälzer Mostproben vom Jahre 1889 mit einem durchschnittlichen Gewicht von 92 ° Oe. und mit 7,8 $^0/_{00}$ Säure entspricht eine mittlere Weinzusammensetzung von 10 Gewichtsprocent Weingeist, 2,57 % Extract und 5,1 $^0/_{00}$ Säure.

Bei 27 unterfränkischen Mosten entsprechen durchschnittlich 77 ° Oe. und 9,3 $^0/_{00}$ Säure einer Weinzusammensetzung von 8,16 Gewichtsprocent Weingeist, 2,40 % Extract und 6,7 $^0/_{00}$ Säure. Hier ist die Weingeistmenge annähernd gleich 10,6 und 11 % von den Oechslegraden des Mostgewichts und die Säureverminderung bei der ersten Gährung beträgt etwa $2^1/_2$ $^0/_{00}$.

Bei geringeren Weinen, z. B. des Elsass, Badens und Württembergs wird nicht immer die Gährung genügend sorgfältig geleitet, und wenn theoretisch der Zuckergehalt eines Mostes vielleicht zur Erwartung eines um einige Zehntelprocente höheren Weingeistgehalts berechtigen würde, so hat sich doch in der Praxis die Regel bisher als zutreffend erwiesen, dass der zehnte Theil der Oechslegrade des Mostgewichts dem Weingeistgehalt des daraus entstehenden Weines in Gewichtsprocenten entspricht. Auch in Betreff der Säureverminderung gilt das oben Gesagte ganz allgemein.

Veränderungen des Weines während der Lagerung.

Neben den älteren badischen[1]) und elsässischen[2]) Arbeiten über diesen Gegenstand liefern hierfür die in Unterfranken ausgeführten Untersuchungen derselben Weine nach dem ersten, zweiten und dritten Abstich ein sehr willkommenes Material.

Es ist bekannt, dass saure Weine auch nach der Gährung noch eine weitere Verminderung des Säuregehalts erfahren, welcher nicht regelmässig eine gleiche Verminderung des Gesammtextractgehaltes entspricht; wir wissen auch, dass diese Säureverminderung, welche in kräftigen Weinen grösser ist als in schwächeren, nur theilweise auf Weinsteinabscheidung beruht, dass daneben aber eine Zerstörung der Säure bis zu gewissen Grenzen durch hefeartige Mikroorganismen[3]) bewirkt wird.

Auch der Kahmpilz führt neben der Weingeistverminderung eine nicht unerhebliche Extract- und Säurezerstörung herbei. Wenn Weine bei vollständiger Vernachlässigung durch Kahmpilzeinwirkung ihren Weingeistgehalt bis auf wenige Procente verlieren und auch nur noch sehr wenig Säure enthalten, dann können zuletzt verschiedene Bakterien in denselben sich ansiedeln und die Weine völlig verderben, das sogenannte »Umschlagen« der Weine bewirken.

In erster Linie aber werden uns diejenigen Veränderungen interessiren, welche der Wein bei seiner normalen Entwickelung auf dem Lager erfährt. Dass auch in diesem Falle Mikroorganismen bei der Extract- und Säureverminderung mit thätig sind, geht indirect aus

---

1) Weinhalle 1883, No. 10, 11.

2) Weinbau und Weinhandel 1890, No 17.

3) Vergl. auch P. Kulisch, über die Ursache der Säureabnahme in Obst- und Traubenweinen, Weinbau und Weinhandel 1891, No. 45.

dem Umstande hervor, dass ein sehr starkes Einbrennen der Weine, welches allen derartigen kleinsten Lebewesen ihre Existenzbedingungen erschwert, die Säureabnahme vermindert oder sogar ganz verhindert. Ausserdem aber ist es nunmehr durch mikroskopische Untersuchungen direct nachgewiesen, dass auch die Hefe selbst, und ganz besonders dann, wenn sie keinen Zucker mehr zu zersetzen hat. (bei der sogenannten Nachgährung) an die Zerstörung der Säure geht.

Fast überall in den unterfränkischen Untersuchungen gleicher Weine während der Lagerung lässt sich nachweisen, dass, nachdem einmal die eigentliche alkoholische Gährung abgeschlossen ist, ein langsames und geringfügiges Zurückgehen des Alkoholgehaltes stattfindet, welches, wenn fehlerhafte Vernachlässigung nicht vorliegt, zwischen dem ersten und dritten Abstich gewöhnlich 0,2—0,3 und selten mehr als 0,5 Gewichtsprocent beträgt.

Die stärkste beobachtete Abnahme des Säuregehalts betrug innerhalb desselben Zeitraums 0,28 %. Wenn damit der Extractgehalt nicht in gleichem Maasse zurückgeht, sondern dessen Verminderung, wie bei dem 1888er Würzburger Steinwein aus gemischtem Rebsatz, nur 0,15 % beträgt, so ist vielleicht damit bewiesen, dass bei dieser Säureverminderung die Fruchtsäure (unter Abspaltung von Kohlensäure?) in neutrale Extractkörper umgewandelt worden sein kann. Aehnlich gestaltet sich das Verhältniss bei dem 1887er Randesackerer. Ist die Extractverminderung, besonders nach dem ersten Abstich, stärker als die Säureverminderung, so kann sie wesentlich auf Weinsteinabscheidung beruhen. Eine Säurevermehrung kann eintreten bei geringer Essigstichentwickelung, aber auch bei mehrmaligem Abziehen in stark eingebrannte Fässer, wobei die Fruchtsäure nicht vermindert wird (vergl. oben) und Bisulfatbildung (durch Oxydation der schwefligen Säure) hinzutritt. In einigen Fällen der unterfränkischen Untersuchungen sind während des Lagerns und wiederholten Abstechens bei den Weinen auch Extract- und Aschenvermehrungen verzeichnet, welche wohl nur so zu erklären sind, dass bei diesen Abstichen die Weine in den neuen, gleich grossen oder grösseren Fässern mit etwas saureren und extractreicheren Weinen aufgefüllt oder verschnitten worden waren.

Einfluss von Weinkrankheiten auf die Zusammensetzung des Weines.

In aller Kürze und ohne directe Anlehnung an das eigentliche statistische Material mögen noch diejenigen Veränderungen Erwähnung

finden, welche durch Krankheiten des Weines in dessen Zusammensetzung hervorgerufen werden können.

Dieser Anhang ist vielleicht deshalb nicht unerwünscht, weil dem Chemiker recht häufig unter dem Verdacht einer vorliegenden Fälschung Weine zugehen, welche ihre abnorme Beschaffenheit nur einer fehlerhaften und nachlässigen Kellerbehandlung verdanken.

Es ist schon erwähnt, dass der Kahmpilz (Mycoderma vini) zunächst den Weingeist, bei stärkerer Entwickelung aber auch Gesammtextract und Säure zu zerstören vermag und den Wein gewissermaassen für das völlige Umschlagen, die faulige Zersetzung, vorbereiten kann.

Der Essigpilz (Mycoderma aceti) bildet vor allem aus dem Weingeist Essigsäure, wenn (kräftigere) Weine in warmen Räumen nicht vor Luftzutritt zu ihrer Oberfläche geschützt werden. Der Essigpilz kann noch in Weinen mit 12—14 Volumprocent, Kahmpilz nur in solchen unter 12 Volumprocent Weingeist sich entwickeln. Frühzeitiges Auftreten des Essigpilzes, noch während der Gährung, kann die Gährung selbst vollkommen abnorm gestalten, wobei die Glycerinbildung vermindert und ein Theil des Zuckers in optisch inactive Extractkörper (Schleim und dergleichen) umgewandelt wird.[1])

Das Schleimig- oder Weichwerden der Weine tritt als Folge einer Spaltpilzgährung meist ein, wenn der normalen alkoholischen Gährung irgend welche Hindernisse bereitet werden. Ausser der schon erwähnten Essigbildung können als Gährungshindernisse wirken: gewisse, selbst geringfügige Mengen von schwefliger Säure im Most (Vergähren in eingebrannten Fässern), ferner zu niedere Temperatur des Gährraumes; endlich Mangel an Hefenährstoffen im Most. Weine werden oft auch dann schleimig, wenn sie zu jung auf Flaschen gefüllt werden.

Die Beseitigung des Schleimes aus dem Wein durch energisches Peitschen desselben oder durch Schönen mit sogenannter spanischer Erde hat natürlich eine der ausgefällten Schleimmenge entsprechende Extractverminderung zur Folge. Da aber der Schleim sich nicht aus dem eigentlichen Extractkörper, sondern aus dem Zucker des Mostes gebildet hatte, so wird ein reiner Naturwein mit seinem Extractgehalt auch nach der Entschleimung noch innerhalb der durch die statistischen Tabellen bezeichneten Grenzwerthe bleiben.

Das Schwarzwerden des Weines hat seinen Grund in einer anhaltenden Berührung desselben mit Eisen (Fassthürchenbeschlag oder

[1]) Vergl. Weinlaube 1885, p. 75 u. 97.

eiserne, durch die Dauben in das Innere des Fasses hineinreichende Nägel oder Schrauben.) Das Eisen wird als Eisenoxydulsalz gelöst und scheidet sich in nicht zu sauren Weinen bei Luftzutritt als schwarzes gerbsaures Eisenoxyd ab.

An und für sich ist daher natürlich dieses Schwarzwerden kein Zeichen einer Unächtheit des Weines; da es aber neben dem Eisen einen gewissen Gerbstoffreichthum und eine gewisse Säurearmuth voraussetzt, so beobachtet man das Schwarzwerden allerdings häufiger bei den säurearmen gerbstoffreichen Tresterweinen, als bei den gewöhnlich saureren Naturweinen. Wenn sich das gerbsaure Eisenoxyd zu einer tief schwarzen, den ganzen Wein ziemlich gleichmässig durchsetzenden Trübung ausgebildet hat, dann kann es durch Schönen mit Hausenblase beseitigt. und der Wein durch Einfüllen in ein stark geschwefeltes Fass vor einer Wiederholung der missliebigen Erscheinung bewahrt werden.

Das Braun- oder Laugigwerden des Weines hat seinen Grund in dem Vorhandensein von Extractbestandtheilen aus fauligen. besonders vom Sauerwurm angefressenen Trauben, welche durch Einwirkung der Luft (Oxydation) dunkelbraun und unlöslich abgeschieden werden. Es wird, und wohl mit Recht, behauptet, dass die Uebertragung des Sauerstoffs der Luft hierbei durch bakterienartige Mikroorganismen geschehe. Das Schönen des Weines mit Hausenblase und Abziehen desselben in ein stark eingebranntes Fass beseitigt die Krankheit und verhütet ihr Wiederauftreten.

Das Bitterwerden der Rothweine beruht auf einer Zersetzung des Gerbstoffes durch bakterienartige Mikroorganismen. Da sich nun starkes Schwefeln zur Unterdrückung der Lebensthätigkeit dieser Organismen bei Rothweinen wegen des zerstörenden Einflusses auf die Farbe verbietet, so kann nur Pasteurisiren zur Verhinderung des Fortschrittes dieser specifischen Rothweinkrankheit zur Anwendung kommen.

Der sogenannte Böckser, ein Geruch des Weines nach Schwefelwasserstoff, entsteht meist in jungen, gährenden Weinen durch Vorhandensein von abgetropftem Schwefel, welcher unten an der Sohle des Gährfasses haftet. Bei der Gährung spielen sich unter anderem gewisse Reductionsvorgänge ab — es ist bekannt, dass nochmalige Durchgährung eines Weines durch Verschnitt mit einem frischen, sehr lebhaft gährenden Wein oder mit frischen, kaum ausgepressten, gährungsfähigen Trestern sogar zuweilen einen schwachen Essigstich, durch Rückbildung der vor-

handenen Essigäther- und Essigsäurespuren in Alkohol, zu beseitigen vermag —, und diese Reductionsvorgänge veranlassen die Ueberführung geringer Mengen von Schwefel in Schwefelwasserstoff.

Je intensiver die Gährung (bei zucker r e i c h e n Mosten) ist, desto grösser wird unter geeigneten Verhältnissen auch die Möglichkeit der Schwefelwasserstoffbildung sein; daher auch die allgemein gemachte Beobachtung, dass k r ä f t i g e Jungweine den Böckser leichter bekommen, als geringe Weine, welche nur eine schwache Gährung durchmachen.

Auch bei Berührung des ausgegohrenen Weines in stark eingeschwefeltem Fass mit Eisen kann der Böckser entstehen. Aus der schwefligen Säure und dem Eisen entsteht schwefligsaures Eisenoxydul und Schwefeleisen, welches letztere durch die Fruchtsäure (z. B. Aepfelsäure) des Weines unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff gelöst wird.

$$3\,Fe + 3\,H_2SO_3 = 2\,FeSO_3 + FeS + 3\,H_2O$$

$$FeS + C_4H_6O_5 = C_4H_4FeO_5 + H_2S.$$

Der Böckser wird aus einem Weine beseitigt durch Abziehen desselben in ein stark eingebranntes Fass; der Schwefelwasserstoff wird durch die schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel und Wasserbildung zersetzt:

$$2\,H_2S + H_2SO_3 = 3\,H_2O + 3\,S.$$

Weine, welche zu lange auf der Hefe liegen, und bei denen die Hefe mit Eintritt warmer Witterung in faulige Zersetzung überzugehen beginnt, nehmen den sogenannten H e f e a b g e s c h m a c k an. Wenn die Verderbniss der Hefe bis zur Zersetzung des Weinsteins fortschreitet, dann werden solche Weine auch a b n o r m r e i c h a n l ö s l i c h e n K a l i s a l z e n.

Der M i l c h s ä u r e s t i c h entwickelt sich in einem Weine besonders dann gerne, wenn die normale Gährung durch besondere Hindernisse (schweflige Säure, Hefenährstoffmangel) lange verzögert, die Kraft der Hefe für die weingeistige Zersetzung des Zuckers geschwächt und unter diesen Verhältnissen der Wein in einem warmen Raume gelassen worden ist. Auch beim Milchsäurestich handelt es sich, wie bei der Schleimbildung, um eine Bakteriengährung und um die Entstehung eines neuen, hier eines sauer reagirenden, Extractkörpers aus dem Zucker, aber nicht um Verringergung der neutralen Extractkörper im Wein.

Uebrigens wird gerade der Milchsäurestich vornehmlich bei den schwachen Trester- und Hefeweinen beobachtet.

Ueber quantitative Bestimmung der Harnsäure.

Von

H. Chr. Geelmuyden,

prakt. Arzt, Assistent am physiologischen Institut der Universität in Christiania.

Es ist lange ein dringender Wunsch gewesen, eine genaue und gleichzeitig leicht und schnell ausführbare Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure zu besitzen, die sich dazu eignet, grössere Reihen von Bestimmungen auszuführen.

Es fehlt denn auch nicht an mannigfaltigen, in die verschiedensten Richtungen gehenden Vorschlägen hierfür. Die vorgeschlagenen Methoden leiden aber alle an dem grossen Fehler, dass sie wenig genaue Resultate geben. Die Genauigkeit, welche sie erreichen lassen, genügt vielleicht für sogenannte »klinische« Zwecke, nicht aber für Untersuchungen, die auf grössere wissenschaftliche Exactheit Anspruch machen sollen. Nur eine einzige Methode besitzen wir, welche dieser letzten Anforderung entspricht, eine Methode, die von E. Salkowski[1]) ausgebildet ist, und bekanntlich hauptsächlich darauf beruht, dass das Magnesiasilberdoppelsalz der Harnsäure in ammoniakalischer Flüssigkeit unlöslich ist. Die Harnsäure wird im Harn mit einem Gemisch von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamischung gefällt und aus dem Niederschlag wird dann durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die reine Säure dargestellt und gewogen. Und doch kann man auch gegen diese Methode verschiedene Einwände erheben, die sich nicht ohne weiteres zurückweisen lassen. So wissen wir, dass mehrere Xanthinkörper, wie zum Beispiel das Xanthin selbst, mit der Harnsäure als Silberverbindungen gefällt werden. Da nun das Xanthin, gerade wie die Harnsäure, in Wasser sehr schwer löslich ist, gelangt es mit derselben auf das Filter und wird als solche gewogen. Zwar sind im Harne gewöhnlich nur sehr kleine Mengen von diesen Körpern zugegen; wir wissen aber bis jetzt noch sehr wenig davon, ob sie nicht bei besonderen pathologischen oder physiologischen Zuständen in reichlicherer Menge ausgeschieden werden.

Andererseits ist die Harnsäure im Wasser nicht unlöslich, weswegen man eine Correction für die bei der schliesslichen Abfiltrirung der Säure im Filtrat und Waschwasser in Lösung gebliebenen Mengen eingeführt

---

[1]) Diese Zeitschrift **24**, 637.

hat. Der Löslichkeitscoëfficient beträgt nach den gewöhnlichen Angaben 0,48 *mg* Harnsäure auf 10 *cc* Flüssigkeit. Dass eine solche Correction eingeführt werden muss, ist als ein Uebelstand zu betrachten. Ob dieser Correctionsfactor sich unter allen Umständen gleich bleibt, ist wohl sehr fraglich. Jedenfalls wird die Genauigkeit der Methode durch diesen Umstand etwas beeinträchtigt.

Besonders lassen sich gegen die Ausführung der Methode mit den Modificationen, die von E. Ludwig vorgeschlagen[1]) und vielfach zur Anwendung gekommen sind, Einwände erheben.

Bekanntlich nimmt Ludwig die Zersetzung der Silberverbindung der Harnsäure mit Schwefelnatrium statt mit Schwefelwasserstoff vor. Abgesehen davon, dass bei diesem Verfahren mit der Harnsäure auch etwas Schwefel und Schwefelsilber auf das Filter gelangt und als Harnsäure gewogen wird, wirkt die alkalische Flüssigkeit ausserdem nach meinen Beobachtungen zersetzend auf die Harnsäure ein.[2]) So gab eine Lösung von Harnsäure in Natronlauge, die ursprünglich 0,78 *g* im Liter enthielt, nachdem sie 14 Tage gestanden hatte, mit Magnesiamischung und ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag mehr. Wenn man sich erinnert, dass der Silberniederschlag bei der Ludwig'schen Modification der Methode mit einer stark alkalischen Lösung von Schwefelnatrium eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wird, so kann man sich wohl denken, dass ein wenig von der Säure zersetzt werden wird. Sehr viel wird es allerdings nicht sein, obwohl man diesen Umstand nicht ganz ausser Acht lassen darf.

Bei meinen Versuchen habe ich zur Controlirung meiner Resultate vielfache Bestimmungen nach der Methode von Salkowski und gerade mit dieser Modification von Ludwig ausgeführt. Ich bin nämlich erst spät in meiner Arbeit auf diese Einwirkung der freien Alkalien auf die Harnsäure aufmerksam geworden und habe damals zu wenig Zeit übrig gehabt, um mich auf ein anderes und noch umständlicheres Verfahren einzurichten, wie es die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff immerhin ist.

Ein anderer Uebelstand ist, wie erwähnt, der, dass Schwefel und Schwefelsilber mit der Harnsäure auf das Filter gelangen, was ein fehlerhaftes Plus in dem Gewicht derselben bedingt. Um diesem zu entgehen,

[1]) Diese Zeitschrift **24**, 637.

[2]) Ich bin später von dem Vorstand des physiologisch-chemischen Laboratoriums in Leipzig, Herrn Professor E. Drechsel, darauf aufmerksam gemacht worden, dass diese Zersetzung eine schon längst bekannte Thatsache ist.

schlägt Ludwig vor, die angesäuerte Lösung zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit Natronlauge aufzunehmen, zu filtriren, wieder anzusäuern, bis auf wenige Cubikcentimeter einzudampfen und erst dann nach einigem Stehen die gereinigte Harnsäure auf das gewogene Filter zu bringen. Also wieder ein Lösen in Natronlauge, von der wir wissen, dass sie zerstörend auf die Harnsäure einwirkt.

Ich habe bei fast allen meinen Bestimmungen statt der Wägung eine Stickstoffbestimmung nach der Kjehldahl'schen Methode ausgeführt. Nach Abzug des im Filter enthaltenen Stickstoffs, dessen Menge durch eine ein für allemal ausgeführte Stickstoffbestimmung mit 5 oder 10 Filtern ermittelt war[1]), gibt der Rest des Stickstoffs mit 3 multiplicirt (der Formel $C_5H_4N_4O_3$ entsprechend) das Gewicht der Harnsäure an. Man entgeht in dieser Weise dem langweiligen und zeitraubenden Trocknen und Wägen und braucht auf die auf dem Filter befindlichen stickstofffreien Substanzen keine Rücksicht zu nehmen.

Zum Vergleich führe ich einige Versuche an, bei denen die aus verschiedenen Harnen nach der Salkowski-Ludwig'schen Methode abgeschiedene Harnsäure zuerst gewogen, dann durch ihren Stickstoffgehalt bestimmt wurde. a und b bezeichnen zwei mit demselben Harn vorgenommene Parallelbestimmungen.

Angewandter Harn cc	Harnsäure in Grammen gewogen	aus dem Stickstoffgehalt bestimmt	Differenz g
100	a. 0,0654 b. 0,0686	0,0627 0,0660	— 0,0027 — 0,0026
50	a. 0,0561 b. 0,0544	0,0523 0,0506	— 0,0038 — 0,0038
50	a. 0,0409 b. 0,0371	0,0365 0.0342	— 0,0044 — 0,0029
50	0,0334	0,0310	— 0,0024
50	a. 0,0413 b. 0,0417	0,0387 0,0360	— 0,0026 — 0,0057
50	a. 0,0379 b. 0,0386	0,0325 0,0335	— 0,0054 — 0,0051
50	a. 0,0437 b. 0,0407	0,0339 0,0349	— 0,0098 — 0,0058
50	0,0369	0,0343	— 0,0026

[1]) Meine Filter von 7 *cm* Durchmesser enthielten 0,00013 *g* Stickstoff.

Wie man erwarten konnte, gibt die Stickstoffbestimmung ein, und zwar um 3 bis 10 *mg*, niedrigeres Resultat als die Wägung. Ich halte die durch Stickstoffbestimmungen ermittelten Zahlen für die richtigeren, aus dem einfachen Grunde, weil auf dem Filter nicht mehr Harnsäure sein kann als das dreifache von der gefundenen Stickstoffmenge. Deswegen habe ich bei fast allen meinen Analysen das Verfahren nach der Salkowski-Ludwig'schen Methode in dieser Weise abgeändert. Wo ich die Wägung und nicht die Stickstoffbestimmung vorgenommen habe, ist dies ausdrücklich angeführt.

Die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung habe ich immer in folgender Weise ausgeführt. Die Substanz wurde mit 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure und einer etwas über Stecknadelkopf grossen Quecksilberperle gekocht, bis die Flüssigkeit ganz wasserklar erschien. Dann wurde sie noch ganz heiss mit feingepulvertem übermangansaurem Kali, das aus einer kleinen Pfefferbüchse hineingestreut wurde, oxydirt. Bei dem Ueberdestilliren des Ammoniaks, das mit 33 procentiger Natronlauge vorgenommen wurde, liess ich das unten zugespitzte Destillationsrohr etwa 1 bis 2 *mm* über der titrirten Säure frei ausmünden, wobei, wie allgemein zugegeben wird, kein Ammoniak verloren geht. Die zum Aufschliessen und zur Destillation verwendeten Reagentien waren geprüft und ammoniakfrei befunden worden. Auch das zur Titerstellung der Zehntelnormal-Schwefelsäure gebrauchte kohlensaure Natron wurde in der Weise geprüft, dass eine abgewogene Menge in Chlornatrium übergeführft und wieder gewogen wurde.

Na_2CO_3 abgewogen	Chlornatrium		Gewogenes NaCl in Procenten des berechneten
	berechnet	gewogen	
0,4941 *g*	0,5454 *g*	0,5442 *g*	99,78

Bei meinen Bestrebungen, eine neue Methode zur Bestimmung der Harnsäure zu finden, richtete ich zuerst mein Augenmerk auf die Spaltungsproducte derselben, in der Hoffnung, unter diesen einen Körper zu finden, der Eigenschaften besässe, die charakteristisch genug wären, um als Grundlage zur Ausbildung einer neuen Methode zu dienen. Es stellte sich aber sehr bald heraus, dass die Spaltungsproducte der Harnsäure, so weit man sie bis jetzt kennt, alle weniger charakteristische Eigenschaften besitzen als die Harnsäure selbst. Ausserdem entstehen mehrere von

ihnen auch bei Spaltung anderer, der Harnsäure verwandter Substanzen, die im Harne vorkommen.

Hierauf wandte ich mich zu den Metallverbindungen der Harnsäure, von denen viele schon lange gut bekannt und gründlich studirt worden sind [1]). Unter diesen sind es drei, die sich besonders durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen: die Silberverbindung, die Bleiverbindung und die sogenannte »saure« Baryumverbindung.

Die Methode, die auf der Unlöslichkeit der Silberverbindung beruht. kennen wir schon, und es war eben nicht meine Absicht, eine neue Modification dieser Methode, von denen es schon so viele gibt, in Vorschlag zu bringen.

Die Unlöslichkeit ihrer Bleiverbindung hat die Harnsäure mit vielen anderen häufig vorkommenden organischen Körpern gemein. Deswegen schien mir auch die Bleiverbindung weniger geeignet um als Ausgangspunkt für die Ausbildung einer neuen Methode dienen zu können.

Mit der Baryumverbindung dagegen habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will. Verschiedene Schwierigkeiten, die ich bis jetzt nicht ganz überwinden konnte, sind mir während meiner Arbeit erwachsen, und ich habe deswegen mein Ziel, eine neue Methode zur Harnsäurebestimmung auszubilden, nicht erreichen können. Nichtsdestoweniger habe ich mich entschlossen meine Versuche jetzt zu veröffentlichen. Ich sehe mich nämlich augenblicklich dazu gezwungen, meine Arbeit abzubrechen, und es ist unsicher, wann ich sie wieder aufnehmen kann. Es sind zwar noch viele Lücken auszufüllen, doch ich habe auch jetzt schon Resultate aufzuweisen, die von Interesse sein und vielleicht bei späteren Arbeiten auf diesem Felde nutzbringend werden dürften.

Der Verlauf meiner Arbeit ist in aller Kürze folgender:

Ich überzeugte mich zuerst davon, dass die Harnsäure, wenn sie sich als reines saures harnsaures Natron in Lösung befindet, aus dieser Lösung durch Chlorbaryum vollständig ausgefällt werden kann. Der Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorbaryum entsteht, enthält nämlich fast genau die Menge Stickstoff, welche in Form von Harnsäure in der Lösung enthalten ist. Ich versuchte nun diese Fällung im Harn vorzunehmen in der Hoffnung, durch eine Stickstoffbestimmung in dem sorgfältig ausgewaschenen Niederschlage die Menge der vorhandenen Harnsäure ermitteln

[1]) Vergl. Fehling: Handwörterbuch der Chemie.

zu können. Ich bekam aber, je nach den verschiedenen Umständen, unter denen die Fällung vorgenommen wurde, unsichere und zweideutige Resultate, zuweilen mehr, häufiger aber weniger als durch die Bestimmung nach der Salkowski'schen Methode. Dieses brachte mich zuerst auf den Gedanken, dass es im Harne eine oder mehrere Substanzen, zum Beispiel Ammoniak, Phosphorsäure, seien, welche die Fällung der Harnsäure verhindern könnten. Versuche aber, die ich theils mit Harnen, aus denen die genannten Substanzen entfernt waren, bevor die Fällung mit Chlorbaryum vorgenommen wurde, theils in Lösungen von reiner Harnsäure, zu denen Chlorammonium oder phosphorsaures Natron zugesetzt waren, anstellte, lehrten mich bald, dass dies nicht der Fall sei. Nach weiteren Versuchen stellte es sich im Gegentheil heraus, dass die zwei Hauptfactoren, welche auf die Fällung der Harnsäure im Harn durch Chlorbaryum Einfluss ausüben, erstens die Reaction und zweitens die Concentration des Harnes sind. Die Fällung muss in einem neutralisirten und nicht verdünnten Harne vorgenommen werden. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag enthält dann, wie mein zuletzt ausgeführter, aber leider bis jetzt einzig dastehender Versuch zu zeigen scheint, neben anderen stickstoffhaltigen Substanzen auch die Harnsäure. Aus diesem Niederschlag lässt sie sich auch gewinnen und durch Ermittelung ihres Stickstoffgehaltes oder vielleicht durch Wägung bestimmen.

Im Folgenden habe ich meine Versuche nicht in der Reihenfolge angeführt, in welcher sie ausgeführt sind, sondern ich habe das zusammengestellt, was der Natur der Sache nach zusammengehört.

I. Versuche mit Lösungen reiner Harnsäure.

Die Harnsäure, welche ich benutzte, war als sogenanntes chemisch reines Präparat aus einer Fabrik bezogen und dann durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure nochmals gereinigt worden. Das so gewonnene Product wurde nach dem Trocknen durch zwei Stickstoffbestimmungen auf seine Reinheit geprüft. Die Bestimmungen zeigten einen Stickstoffgehalt von 33,10 %, beziehungsweise 33,09 %, statt 33,33 % nach der Formel $C_5 H_4 N_4 O_3$.

Von dieser Harnsäure löste ich abgewogene Portionen (0,5 bis 2 *g*) in schwacher Natronlauge und verdünnte die Lösung dann auf 1000 *cc*. In abgemessenen Portionen von 50 oder 100 *cc* wurde die Fällung mit Baryumhydroxyd, Baryumchlorid oder einem Gemisch von Baryumchlorid

und Natronlauge vorgenommen. Bei einigen Versuchen wurde auch nach der Fällung Kohlensäure eingeleitet und zuweilen der Ueberschuss derselben wieder durch Einleiten von Luft vertrieben.

Die Resultate waren nicht befriedigend. In dem ausgewaschenen Niederschlag wurde immer zu wenig Stickstoff gefunden. In einigen Fällen wurde allerdings bis zu 94 % der in Lösung gewesenen Harnsäure wiedergefunden, was mich dazu veranlasste, die Versuche fortzusetzen, indem ich einen anderen Weg einschlug.

Versuche mit saurem harnsaurem Natron.

Ich stellte mir das saure harnsaure Natron dar. Dies geschieht leicht durch Lösen von Harnsäure in einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron, aus der das genannte Salz beim Erkalten auskrystallisirt, oder durch Einleiten von Kohlensäure in eine gesättigte Lösung von Harnsäure in Natronlauge. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und stellt getrocknet eine weisse, körnige Masse dar. Mein in dieser Weise dargestelltes Präparat war, wenn nicht ganz rein, so doch sehr wohl brauchbar.

1,1613 *g* wurden zu 1 *l* gelöst. Je 50 *cc* lieferten nach der Methode von Salkowski 0,0455 *g*, beziehungsweise 0,0470 *g* (gewogen), im Mittel 0,0463 *g* Harnsäure.

Je 50 *cc* lieferten 0,0153 *g* und 0,0154 *g* Stickstoff, entsprechend 0,0460 *g* und 0,0461 *g* Harnsäure.

50 *cc* der Lösung hätten, wenn mein Präparat rein gewesen wäre, nach der Formel $C_5 H_3 Na N_4 O_3$ 0,0514 *g* Harnsäure enthalten müssen. Die Lösung kann aber nach der Stickstoffbestimmung nicht mehr als 0,0461 *g* Harnsäure enthalten haben. Sie ist also durch Beimischung von unorganischen Substanzen verunreinigt gewesen und reagirte auch stark alkalisch, während eine wässerige Lösung des reinen Salzes dies nicht thun, sondern neutral reagiren soll.

Zum Vergleich sind im Folgenden nur die durch die Stickstoffbestimmung gefundenen Zahlen herangezogen.

100 *cc* dieser Lösung wurden mit 5 *cc* 20 procentiger Chlorbaryumlösung versetzt. Die augenblicklich entstandene, weisse, flockige Fällung wurde abfiltrirt und ausgewaschen, und in ihr der Stickstoff bestimmt.

Angewandt Lösung *cc*	Harnsäure berechnet aus dem Stickstoffgehalt der Lösung	Harnsäure berechnet aus dem Stickstoffgehalt des Niederschlags	Differenz
100	0,0920 *g*	0,0899 *g*	— 0,0021 *g*

Bei einem anderen Versuch wurde nach der Fällung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt und filtrirt. Das Filtrat trübte sich beim Stehen, weswegen der entstandene geringe Niederschlag (b) abfiltrirt und dessen Stickstoffgehalt für sich bestimmt wurde (Hauptniederschlag a).

Angewandt Lösung *cc*	Harnsäure berechnet aus dem Stickstoffgehalt der Lösung	Harnsäure berechnet aus dem Stickstoffgehalt des Niederschlags	Differenz
100	0,0920 *g*	a. 0,09033 *g* b. 0,00085 „	
	Summa:	0,09118 *g*	— 0,0008 *g*

Bei den folgenden Versuchen, die mit verdünnter Lösung ausgeführt sind, wurden die Fällungen alle eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und bis zum folgenden Tag stehen gelassen, dann erst wurde abfiltrirt. Bei den beiden ersten entstand der Niederschlag sofort nach Zusatz von 5 *cc* 20 procentiger Chlorbaryumlösung, bei den beiden folgenden erst nach Erwärmen auf dem Wasserbade und bei dem letzten erst nach Stehenlassen bis zum folgenden Tage. Bei meinen späteren Versuchen (auch mit Harnen) habe ich deshalb nach dem Zusatz der Chlorbaryumlösung stets eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis zum folgenden Tage stehen lassen, dann erst den Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und seinen Stickstoffgehalt bestimmt.

Lösung bis auf 100 *cc* verdünnt *cc*	Harnsäure berechnet aus dem Stickstoffgehalt der Lösung	Harnsäure berechnet aus dem Stickstoffgehalt des Niederschlags	Differenz
50	0,0461 *g*	0,0442 *g*	— 0,0019 *g*
50	0,0461 „	0,0449 „	— 0,0012 „
25	0,0230 „	0,0219 „	— 0,0011 „
25	0,0230 „	0,0214 „	— 0,0016 „
10	0,0092 „	0,0088 „	— 0,0004 „

Wie man sieht, wird die Harnsäure auch aus sehr verdünnter Lösung (9 *mg* in 100 *cc* enthaltend) durch Chlorbaryum gefällt. Dass die bei der Fällungsanalyse gefundenen Zahlen nicht genau mit den aus dem Stickstoffgehalt der Lösung berechneten übereinstimmen, konnte man sich entweder dadurch erklären, dass die Harnsäure nicht quantitativ ausgefällt wurde, wie es in alkalischer Lösung der Fall ist, oder auch dadurch, dass etwas Harnsäure in der alkalisch reagirenden Lösung zersetzt worden ist, was natürlicher Weise den Stickstoffgehalt der Lösung nicht beeinträchtigt, während nur der als Harnsäure vorhandene Stickstoff in den Niederschlag übergeht.

Versuche mit Lösungen von reiner Harnsäure.

Diese Lösungen müssen um der Zersetzung der Harnsäure zu entgehen, mit besonderer Vorsicht zubereitet werden. Die Lösung muss sofort, wenn die abgewogene Menge Harnsäure in kalter, stark verdünnter Natronlauge gelöst ist, mit Salzsäure genau neutralisirt und dann auf ein bestimmtes Volum, etwa 1000 *cc* gebracht werden. Sie scheint sich dann längere Zeit hindurch unverändert zu erhalten. Sie darf kaum mehr als 1 *g* Harnsäure im Liter enthalten, da sie sich sonst beim Neutralisiren trübt. Zur Lösung von 1 *g* Harnsäure genügen 4 bis 5 *cc* 10 procentige Natronlauge mit 300 bis 400 *cc* Wasser verdünnt.

Bei den folgenden Versuchen sind die Lösungen, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, sofort nach ihrer Herstellung in Arbeit genommen. In einer solchen Lösung wird die Harnsäure durch Chlorbaryum fast genau quantitativ gefällt:

Angewandt Lösung	Darin enthalten Harnsäure[1])	Gefunden Harnsäure	Differenz
50 *cc* (bis auf 100 *cc* verdünnt)	0,0371 *g*	a. 0,0360 *g* b. 0,0369 „ c. 0,0354 „ d. 0,0349 „	— 0,0011 *g* — 0,0002 „ — 0,0017 „ — 0,0022 *g*

Bei Versuch c wurde die Fällung mit Chlorbaryum 5 Tage und bei Versuch d 8 Tage nach Herstellung der Lösung vorgenommen, weshalb vielleicht Zersetzung von etwas Harnsäure eingetreten sein kann.

[1]) Aus dem Stickstoffgehalt der abgewogenen Harnsäure (33,1 %) berechnet.

Als in jeder Beziehung tadellos sehe ich folgende Versuche an, bei denen auch die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Menge Harnsäure sehr klein ist. Zur Entscheidung der Frage, ob der Niederschlag von harnsaurem Baryt ganz unlöslich ist, müssten natürlich besondere, gerade auf diesen Punkt gerichtete Versuche angestellt werden, was ich aber bis jetzt noch nicht gethan habe.

Angewandt Lösung cc	Darin Harnsäure g	Bei Fällung mit $BaCl_2$ gefundene Harnsäure g	Differenz g
50	0,0482	a. 0,0447 b. 0,0472	— 0,0005 — 0,0010
50	0,0374	a. 0,0377 b. 0,0370	+ 0,0003 — 0,0004
50	0,0463	a. 0,0462 b. 0,0449	— 0,0001 — 0,0014

Weiter habe ich einige Versuche angestellt um zu ermitteln, welchen Einfluss die Reaction der Flüssigkeit sowie die Beimischung von verschiedenen Salzen u. s. w. auf die Fällung der Harnsäure als Baryumverbindung ausüben.

Versuche mit saurer Lösung.

Der harnsaure Baryt löst sich in Salzsäure und aus dieser Lösung scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu stark verdünnt ist, die Harnsäure bald als krystallinischer Niederschlag aus. Aus diesem Grunde ist es sehr verständlich, dass, wie auch aus den später zu erörternden Versuchen mit Harnen deutlich hervorgeht, selbst kleine Mengen freier Säure die Fällung der Harnsäure als Baryumverbindung mehr oder weniger vollständig verhindern können. Während zum Beispiel bei dem letzten mit einer Lösung von harnsaurem Natron ausgeführten Versuche durch Fällung mit Chlorbaryum 0,0088 *g* Harnsäure in 100 *cc* gefunden wurden (Siehe Seite 165), enthielt bei einem Parallelversuch, der ganz in derselben Weise ausgeführt wurde (nur mit dem Unterschied, dass ein paar Tropfen 10 procentige Schwefelsäure zugesetzt waren), der Niederschlag nur 0,00023 *g* Stickstoff, entsprechend 0,0007 *g* Harnsäure.

Auch ein anderer Versuch, der eigentlich mit Rücksicht auf den Einfluss des phosphorsauren Natrons auf die Fällung ausgeführt wurde, ist in dieser Beziehung ganz lehrreich.

Angewandt Lösung *cc*	Gehalt an Harnsäure	Zu der Lösung 20 *cc* 10proc. Lösung von Na_2HPO_4 (=0,4 *g* P_2O_5) zugesetzt, dann mit $BaCl_2$ gefällt		Zu der Lösung 20 *cc* 10proc. Lösung von Na_2HPO_4 und 4 *cc* Salzsäure zugesetzt, dann mit $BaCl_2$ gefällt	Differenz zwischen den zwei letzten Spalten
50 bis auf 100 *cc* verdünnt, dann erst neutralisirt.	0,0704 *g*	a. 0,0674 *g*	Mittel 0,0675 *g*	a. 0,0621 *g*	— 0,0054 *g*
		b. 0,0675 *g*		b. 0,0625 *g*	— 0,0050 *g*

Das Dinatriumphosphat scheint, was aus später anzuführenden Versuchen besser hervorgeht, keinen nennenswerthen Einfluss auf die Fällung auszuüben. Die Gegenwart einer ganz geringen Menge Säure ist dagegen genügend um 5 *mg* Harnsäure in Lösung zu halten.

Versuche mit alkalischer Lösung

wurden auch angestellt. Dazu wurde die bei dem zuletzt angeführten Versuch verwendete Lösung benutzt. Wegen ihres grossen Harnsäuregehaltes konnten die abgemessenen Portionen erst nach Verdünnung mit Wasser neutralisirt werden. Bei der Fällung mit Chlorbaryum wurden 0,0680 *g*, beziehungsweise 0,0684 *g*, im Mittel 0,0682 *g* Harnsäure in 50 *cc* gefunden. Zu dieser Lösung wurden vor der Fällung mit Chlorbaryum einerseits 5, beziehungsweise 2 *cc* einer Natronlauge von 1,235 specifischem Gewicht, andererseits ausser dieser Lauge 20 *cc* einer 10procentigen Lösung von Dinatriumphosphat (= 0,4 *g* P_2O_5) zugesetzt.

Angewandt Lösung *cc*	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$	Zusatz von Natronlauge	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$ nach Zusatz von Natronlauge	Differenz
50 bis auf 100 *cc* verdünnt, dann neutralisirt.	0,682 *g*	5 *cc*	0,0614 *g*	— 0,0068 *g*
		2 *cc*	0,0629 *g*	— 0,0053 *g*

Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$ nach Zusatz von 20 *cc* Na_2HPO_4 (10procentig)		Zusatz von 20 *cc* Na_2HPO_4 (10proc.) und Natronlauge	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$ nach Zusatz von Na_2HPO_4 und Natronlauge	Differenz
a. 0,0674 *g*	Mittel 0,0675 *g*	5 *cc*	0,0528 *g*	— 0,0147 *g*
b. 0,0675 *g*		2 *cc*	0,0586 *g*	— 0,0089 *g*

Es wird hieraus ersichtlich, dass freies Alkali einen schädlichen Einfluss auf die Fällung auszuüben vermag, und dass dieser schädliche Einfluss durch die Gegenwart von phosphorsaurem Natron gesteigert wird.

Ganz dasselbe gilt von freiem Ammoniak, was aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Angewandt Lösung	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$		Fällung mit $BaCl_2$ nach Zusatz von 5 *cc* starker Ammoniakflüssigkeit	Differenz
50 *cc*	a. 0,0477 *g*	Mittel 0,0475 *g*	a. 0,0356 *g*	— 0,0119 *g*
	b. 0,0472 *g*		b. 0,0357 *g*	— 0,0118 *g*
			Fällung mit $BaCl_2$ nach Zusatz von 10 *cc* Na_2HPO_4 (10proc.) und 5 *cc* starker Ammoniakflüssigkeit	
			a. 0,0335 *g*	— 0,0140 *g*
			b. 0,0334 *g*	— 0,0141 *g*

Versuche mit Lösungen, denen Chlorammonium zugesetzt war.

Angewandt Lösung	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$		Zugesetzt Lösung von NH_4Cl (20 procentig)	Harnsäure mit $BaCl_2$ gefällt nach Zusatz von NH_4Cl	Differenz
50 *cc*	a. 0,0360 *g*	Mittel 0,0365 *g*	a. 5 *cc*	0,0358 *g*	— 0,0007 *g*
	b. 0,0369 *g*		b. 1 *cc*	0,0361 *g*	— 0,0004 *g*

Angewandt Lösung	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$		Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$ nach Zusatz von 10 *cc* Na_2HPO_4 (10 proc.) und 10 *cc* NH_4Cl (20 proc.)	Differenz
50 *cc*	a. 0,0477 *g*	Mittel 0,0475 *g*	a. 0,0469 *g*	— 0,0006 *g*
	b. 0,0472 *g*		b. 0,0463 *g*	— 0,0012 *g*

Der Einfluss, den Chlorammonium auf die Fällung ausübt, scheint nach den hier angeführten Versuchen sehr klein zu sein, selbst dann, wenn die Lösung Dinatriumphosphat enthält. Ein Gemisch einer Lösung von diesem Salz mit einer Lösung von Chlorammonium entwickelt nämlich etwas Ammoniak.

Versuche mit Lösungen, denen Dinatriumphosphat zugesetzt war.

Von diesem Salz babe ich eine 10 procentige Lösung benutzt, von der ich 10 oder 20 *cc* (0,2 oder 0,4 *g* P_2O_5 entsprechend) zu den abgemessenen Portionen der Harnsäurelösungen unmittelbar vor der Fällung zusetzte. Dabei wird aber weitaus der grösste Theil der Phosphorsäure als Baryumverbindung ausgefällt, und nur der sehr kleine Theil, der in Lösung bleibt, kann auf die Fällung der Harnsäure einen Einfluss ausüben.

Wir wissen schon, dass, wenn zu einem Gemisch von Harnsäure und Dinatriumphosphatlösung etwas Säure oder Alkali zugesetzt wird, die Fällung der Harnsäure durch Chlorbaryum mehr oder weniger verhindert wird, und dass dieser Einfluss der Säure oder des Alkalis eben durch die Gegenwart von phosphorsaurem Natron gesteigert wird. Folgende Versuche zeigen aber, dass dem Phosphat allein kaum ein solcher Einfluss zugeschrieben werden kann.

Angewandt Lösung	Harnsäure nach Fällung mit $BaCl_2$		Na_2HPO_4-Lösung (10 proc.) zugesetzt	Harnsäure durch $BaCl_2$ nach Zusatz von Na_2HPO_4 gefällt	Differenz
cc	*g*	Mittel	*cc*	*g*	
50 bis auf 100 *cc* verdünnt, dann neutralisirt	a. 0,0680 b. 0,0684	0,0682 *g*	20 20	a. 0,0674 b. 0,0675	— 0,0008 — 0,0007
50	a. 0,0377 b. 0,0370	0,0374 *g*	10 10	a. 0,0371 b. 0,0368	— 0,0003 — 0,0006
50	a. 0,0462 b. 0,0449	0,0456 *g*	10	0,0452	— 0,0004

Die Differenzen sind klein und die Mengen von Phosphorsäure und von Ammoniaksalzen, die sich im Harn befinden, sind verhältnissmässig viel kleiner als die von mir zugesetzten Mengen. Bei im Harn vorgenommenen Fällungen würden diese Substanzen gerade deswegen schwerlich einen merkbar schädlichen Einfluss ausüben können. Von der Phosphorsäure gilt dies aber nur, insofern als sie sich im Harn als Diphosphat befindet.

II. Versuche mit Harnen.

Aus der obigen Darstellung geht hervor, dass man vor allen Dingen auf die Reaction des Harnes Rücksicht nehmen muss, wenn man die Fällung der Harnsäure durch Chlorbaryum vornehmen will. Der Niederschlag, der in einem gewöhnlichen, sauer reagirenden Harn durch Zusatz von Chlorbaryum entsteht, enthält nach sorgfältigem Auswaschen zwar etwas Stickstoff, welcher aber in Harnsäure umgerechnet ein viel niedrigeres Resultat gibt als die in demselben Harne nach der Methode von Salkowski vorgenommene Harnsäurebestimmung.

Harn	Harnsäure nach Salkowski bestimmt	Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Barytniederschlags berechnet	Differenz
100 *cc*	0,1085 *g*	0,0789 *g*	— 0,0296 *g*
100 „	0,0647 *g*	0,0044 *g*	— 0,0603 *g*

Der Harn muss also vor der Fällung genau neutralisirt werden. Einen Harn genau zu neutralisiren ist aber bekanntlich nicht möglich.

Bei Zusatz von Alkali zu einem gewöhnlichen saueren Harn geht die Reaction nach und nach in eine amphichromatische und dann in eine alkalische über. Es scheinen mehrere, bis jetzt noch unbekannte Factoren zu sein, welche die Reaction des Harnes beeinflussen. Einer dieser Factoren ist unzweifelhaft die Phosphorsäure. Um nun nicht ganz ohne Anhaltspunkte zu arbeiten, suchte ich eine Lösung von Dinatriumphosphat, welches bekanntlich alkalisch reagirt, zu neutralisiren um ein Princip zu finden, nach dem ich mich bei der Neutralisation des Harnes richten konnte.

Eine wässerige Lösung von Dinatriumphosphat reagirt alkalisch. Das Lackmuspapier behält seine blaue Farbe, auch wenn es in der Luft oder auf dem Wasserbade getrocknet wird. Werden der Lösung kleine Mengen einer stark verdünnten Säure (Salzsäure) zugesetzt, so tritt bald eine amphichromatische Reaction ein, die bei weiterem Zusatz in eine saure übergeht, indem die Einwirkung auf das blaue Lackmuspapier allmählich stärker und stärker wird, während die Einwirkung auf das rothe nach und nach verschwindet. Beim Trocknen behält das Papier die Farbe, die es feucht angenommen hat.

Man sollte nun erwarten, dass sich der Harn bei Zusatz von Alkali gerade in umgekehrter Weise verhalten würde. Er verhält sich aber etwas anders. Wird einem Harne verdünnte Natronlauge nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt, so findet man, dass erst nach Zusatz einer verhältnissmässig ziemlich grossen Menge die amphichromatische und später die absolut alkalische Reaction eintritt. Beim Trocknen tritt aber die rothe Farbe des Papiers wieder auf, und die blaue wird erst nach weiterem Zusatz von ziemlichen Mengen Natronlauge auch beim Trocknen persistent. Schon lange bevor dieser Punkt erreicht wird, riecht der Harn stark nach Ammoniak.

Beim Neutralisiren des Harnes zum Zwecke der Fällung mit Chlorbaryum bin ich in verschiedener Weise vorgegangen. Theils habe ich Natronlauge bis zur mehr oder weniger reichlichen Ausscheidung der Erdphosphate zugesetzt, theils bis zu dem angegebenen Punkte, wo das Lackmuspapier auch beim Trocknen blau bleibt. Dieser Punkt lässt sich bei einiger Vorsicht leicht genau treffen.

Der in dieser Weise neutralisirte Harn wurde dann mit Chlorbaryumlösung versetzt, etwas auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen, ehe der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und sein Stickstoffgehalt bestimmt wurde.

Das Auswaschen wurde immer mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction vorgenommen.

I. Versuche mit Harnen, denen Natronlauge bis zum Ausfällen der Erdphosphate zugesetzt war.

Harn No.	Angewandt Harn cc	Harnsäuregehalt nach Salkowski g	Mittel g	Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Baryumniederschlags berechnet g	Differenz g
1	50	a. 0,0523 b. 0,0506	0,0515	0,0601	+ 0,0086
2	50	a. 0,0365 b. 0,0342	0,0354	a. 0,0458 b. 0,0392	+ 0,0104 + 0,0038
3	50	0,0310	0,0310	a. 0,0392 b. 0,0406	+ 0,0082 + 0,0096
4	50	a. 0,0387 b. 0,0360	0,0374	a. 0,0413 b. 0,0426	+ 0,0039 + 0,0052
5	50	a. 0,0325 b. 0,0335	0,0330	a. 0,0374 b. 0,0318[1]	+ 0,0044 — 0,0012
6	50	a. 0,0339 b. 0,0349	0,0344	0,0413	+ 0,0069
7	50	0,0343	0,0343	a. 0,0376 b. 0,0371	+ 0,0033 + 0,0028

II. Versuche mit Harnen, denen Natronlauge zugesetzt war, bis Lackmuspapier auch beim Trocknen blau blieb.

Harn No.	Angewandt Harn cc	Harnsäuregehalt nach Salkowski g	Mittel g	Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Baryumniederschlags berechnet g	Differenz g
8	100	a. 0,0447 b. 0,0442	0,0445	a. 0,0492 b. 0,0482	+ 0,0047 + 0,0037
9	50	a. 0,0262 b. 0,0268	0,0265	a. 0,0294 b. 0,0297 c. 0,0298 d. 0,0297	+ 0,0029 + 0,0032 + 0,0033 + 0,0032
10	100	a. 0,0923 b. 0,0932	0,0928	a. 0,1587 b. 0,1573	+ 0,0659 + 0,0645
	50		0,0464	0,0782	+ 0,0318

[1]) Mit heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass der aus einem neutralisirten Harn dargestellte Baryumniederschlag mehr Stickstoff enthält als die nach der Salkowski'schen Methode in demselben Harn bestimmte Harnsäure. Je concentrirter und je reicher an Harnsäure der Harn ist, desto grösser wird auch der Ueberschuss von Stickstoff im Baryumniederschlag, wie Versuch No. 10 ergibt, der mit dem Harne eines Pneumonikers angestellt ist. Der Niederschlag enthält, wenn er in derselben Weise und aus demselben Harn dargestellt ist, eine im Verhältniss zur angewandten Menge des Harnes immer sich gleich bleibende Menge Stickstoff. So sind im Versuch No. 9 vier Fällungen in demselben Harn vorgenommen, die alle dasselbe Resultat gegeben haben. Auch in No. 10 wird durch Fällung von 50 *cc* Harn fast ganz genau die Hälfte von der Menge Stickstoff gefunden, die der durch Fällung von 100 *cc* desselben Harnes dargestellte Niederschlag enthält.

Bis jetzt habe ich keinen Beweis dafür geliefert, dass der Niederschlag neben anderen stickstoffhaltigen Körpern auch alle Harnsäure enthält. Um diesen Beweis zu erbringen, habe ich bis jetzt nur einen einzigen Versuch ausgeführt. Das Resultat dieses Versuches ist aber vielversprechend und fordert zu weitergehenden Untersuchungen in dieser Richtung auf.

Die Baryumverbindung der Harnsäure ist, wie schon oben erwähnt, in Salzsäure, besonders beim Erwärmen, löslich, und aus dieser Lösung scheidet sich die Harnsäure später als krystallinischer Niederschlag aus. Die Harnsäure muss aber aus dem aus Harn dargestellten Niederschlag gewonnen und gewogen oder durch Stickstoffbestimmung berechnet werden können. Dieses habe ich nun in dem jetzt folgenden Versuche gethan.

In einem harnsäurereichen, sonst aber normalen Harn wurde die Harnsäure nach der Salkowski'schen Methode bestimmt. Um sie mit den späteren Bestimmungen besser vergleichen zu können, sind die aus dem Filtrat und Waschwasser berechneten Mengen für sich angeführt.

Harn *cc*	Hauptmenge der Harnsäure *g*	Filtrat und Waschwasser *cc*	Correction für Filtrat und Waschwasser *g*	Hauptmenge der Harnsäure und Correction *g*	Mittel *g*
50	a. 0,0431 b. 0,0438	57 59	0,0027 0,0028	0,0458 0,0466	0,0462

Einer dritten Portion von 50 *cc* wurde verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis Lackmuspapier auch beim Trocknen blau blieb. Diese neutralisirte Harnportion wurde in gewöhnlicher Weise mit Chlorbaryum gefällt und nach dem Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser dessen Stickstoffgehalt bestimmt und in Harnsäure umgerechnet. Gefunden wurde 0,0521 *g*, also 0,0059 *g* mehr als bei der Salkowski-Ludwig'schen Methode.

In zwei anderen Harnportionen (50 *cc*), die im Folgenden mit a und b bezeichnet sind, wurde die Neutralisation und darauffolgende Fällung mit Chlorbaryum ganz in derselben Weise vorgenommen. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag mit einem Platinspatel so genau wie möglich von dem Filter getrennt, in das Becherglas, in dem die Fällung stattgefunden hatte, zurückgebracht, mit verdünnter Salzsäure gekocht und die kochend heisse Flüssigkeit durch dasselbe Filter, auf welchem sich die Reste des Niederschlages noch befanden, filtrirt. Der im Becherglas befindliche, ungelöste Rückstand wurde dann mit kochendem, salzsäurehaltigem Wasser auf das Filter gespült und gründlich ausgewaschen. Die zwei in dieser Weise behandelten Rückstände enthielten (nach Abzug des Stickstoffgehaltes der Filter):

a: 0,000494 *g* N.
b: 0,000369 « «

Inwiefern dieser Stickstoff in Harnsäure umzurechnen ist, muss dahingestellt bleiben.

Die saueren Filtrate, die durch etwas durch das Filter gegangenen schwefelsauren Baryt getrübt waren, wurden bis auf etwa 15 *cc* eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene Harnsäure wurde auf ein kleines Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gebracht und ausgewaschen. Sie wurde des verunreinigenden schwefelsauren Baryts wegen nicht gewogen, sondern durch ihren Stickstoffgehalt bestimmt. Um sie besser mit den durch die Bestimmung nach Salkowski gefundenen Zahlen vergleichen zu können, ist auch hier die im Waschwasser befindliche, mit dem gewöhnlichen Löslichkeitscoëfficienten (0,48 *mg* Harnsäure in 10 *cc* Filtrat) berechnete Menge Harnsäure für sich angeführt.

Harnsäure nach Salkowski				Harnsäure im Baryumniederschlag			Differenz zwischen den Summen
Hauptmenge *g*	Im Filtrat *g*	Summe *g*	Mittel *g*	Hauptmenge *g*	Im Filtrat *g*	Summe *g*	*g*
0,0431	0,0027	0,0458	0,0462	a. 0,0387	(82 *cc*) 0,0039	0,0426	— 0,0036
0,0438	0,0028	0,0466		b. 0,0391	(71 *cc*) 0,0034	0,0425	— 0,0037

Die nach Salkowski's Methode gefundenen Harnsäuremengen sind allerdings um etwa 4 *mg* grösser als die aus dem Baryumniederschlage dargestellten, was möglicherweise davon kommen kann, dass, wie in der Einleitung erwähnt wurde, Salkowski's Methode wahrscheinlich etwas zu hohe Resultate gibt. Weitere Schlüsse aus dem einzigen Versuch zu ziehen, scheint mir nicht zulässig.

Das saure Filtrat der aus dem Baryumniederschlage dargestellten Harnsäure wurde etwas eingedampft, dann auf 50 *cc*, das Volum des ursprünglich in Arbeit genommenen Harnes, gebracht, neutralisirt und etwas Chlorbaryumlösung hinzugefügt. Hierbei entstand ein Niederschlag, dessen Stickstoffgehalt nach dem Auswaschen bestimmt wurde:

a: 0,000 303 *g* N (= 0,0009 *g* Harnsäure),
b: 0,000 314 « « (= 0,0009 « «).

Ob dieser Stickstoff in Form von Harnsäure in dem Niederschlag enthalten war, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, obwohl es mir nicht unwahrscheinlich vorkommt.

Es war von grosser Wichtigkeit zu wissen, ob das Filtrat von dem neutralisirten und mit Chlorbaryum gefällten Harn noch Harnsäure enthielt. Zu diesem Zweck habe ich die zwei Filtrate bei der oben besprochenen Baryumfällung nach Salkowski's Methode untersucht. Es entstand ein sehr geringer Niederschlag bei Zusatz von Silber- und Magnesialösung. Bei den schliesslich ausgeführten Stickstoffbestimmungen wurde auf den Filtern gefunden:

a:	b:
0,000 289 *g* N (= 0,0009 *g* Harnsäure, Filtrat enstpricht 0,0028 *g* Harnsäure.)	0,000 000 *g* N (Filtrat entspricht 0,0028 *g* Harnsäure.)

Wenn es sich also nicht mit Sicherheit sagen lässt, ob auf dem Filter sich Harnsäure befunden hat (der durch Silber- und Magnesialösung entstandene Niederschlag kann ja z. B. von Xanthin oder von Spuren von Phosphorsäure herrühren), so ist es auch sehr zweifelhaft, ob in dem vereinigten Filtrat und Waschwasser solche in Lösung gewesen ist. Mehr als 3—4 *mg* wird doch in jedem der zu prüfenden Filtrate schwerlich enthalten gewesen sein.

Zählt man die aus dem Baryumniederschlage dargestellte, für das Waschwasser corrigirte Harnsäure mit dem im Rückstande gefundenen, als Harnsäure berechneten Stickstoff zusammen, so bekommt man

	a:	b:
dargestellte Harnsäure	0,0426 *g*	0,0425 *g*
Stickstoff im Rückstande, als Harnsäure berechnet	0,0015 «	0,0011 «
Summa	0,0441 *g*	0,0436 *g*

Werden diese Zahlen von den 0,0521 *g* Harnsäure abgezogen, die aus dem Stickstoff des aus dem Harn dargestellten ursprünglichen Baryumniederschlages berechnet sind, so bekommt man folgende Differenzen:

a: 0,0080 *g*, b: 0,0085 *g*,

die mit 3 dividirt

a: 0,0027 *g*, b: 0,0028 *g*

Stickstoff geben, welche also nicht als Harnsäure, sondern in anderer Form vorhanden sind. Künftige Versuche müssen entscheiden, welche stickstoffhaltige Körper mit der Harnsäure aus dem Harne durch Chlorbaryum ausgefällt werden.

Fällung mit Chlorbaryum in verdünnten und neutralisirten Harnen.

Von einem Harne wurden einmal 100 *cc*, ein anderes Mal 50 *cc* abgemessen, neutralisirt und gefällt. Zu einem dritten Versuche wurden 25 *cc* abgemessen, diesmal aber bis auf 100 *cc* verdünnt, bevor neutralisirt und mit Chlorbaryum gefällt wurde. Im Niederschlag der zweiten Portion fand ich nun fast genau die Hälfte von dem in dem Niederschlag der ersten Portion gefundenen Stickstoff, in der dritten aber nicht, wie ich erwartet hätte, ein Viertel davon, sondern eine kleinere Menge.

Harn	Harnsäure nach Salkowski		Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Baryumniederschlags berechnet	Differenz
		Mittel		
cc	g	g	g	g
100	a. 0,0923 b. 0,0932	0,0928	a. 0,1587 b. 0,1573	+ 0,0659 + 0,0645
50		0,0464	0,0782	+ 0,0318
25 bis auf 100 cc verdünnt		0,0232	0,0299	+ 0,0067

Diese zufällige Beobachtung liess mich auf den Gedanken kommen, dass man vielleicht durch Verdünnung des Harns einer Mitfällung anderer stickstoffhaltiger Substanzen durch Chlorbaryum vorbeugen kann. Die Harnsäure selbst ist ja, wie unsere Versuche mit harnsaurem Natron lehren, selbst in grosser Verdünnung fällbar.

Folgende Versuche sind mit Rücksicht auf diesen Punkt vorgenommen. Der Harn stammte von einem Pneumoniker nach Eintritt der Krise. Zwei Analysen, mit je 50 *cc* nach Salkowski's Methode ausgeführt, ergaben 0,0476 *g* und 0,0474 *g* Harnsäure. Vor der Verdünnung und Fällung mit Chlorbaryum wurde die Neutralisation (bis Lackmuspapier beim Trocknen blau blieb) vorgenommen.

Harn	Wasser zugesetzt	Harnsäuregehalt nach Salkowski	Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Baryumniederschlags berechnet	Differenz
cc	cc	g	g	g
25	100	0,0238	0,0231	— 0,0007
„	200	„	0,0095	— 0,0143
„	300	„	0,0042	— 0,0196
„	400	„	0,0037	— 0,0201

Je verdünnter der Harn ist, je weniger Stickstoff enthält der Niederschlag, und zwar viel weniger als die im Harn befindliche Harnsäure. Der Harn darf also vor der Fällung mit Chlorbaryum nicht verdünnt werden. Viel eher sollten Harne, die schon von dem Körper aus stark verdünnt sind, wie z. B. diabetische Harne, eingedampft werden.

Auch wenn die Neutralisation der einzelnen Harnportionen erst nach der Verdünnung vorgenommen wird, findet dasselbe Verhältniss statt:

Harn *cc*	Wasser zugesetzt *cc*	Harnsäure nach Salkowski *g*	Harnsäure aus dem Stickstoffgehalt des Baryumniederschlags berechnet *g*	Differenz *g*
25	0	0,0198	0,0231	+ 0,0033
50	100	0,0395	a. 0,0353 b. 0,0275	— 0,0042 — 0,0120
50	200	0,0395	a. 0,0245 b. 0,0315	— 0,0150 — 0,0080

Die Resultate bei der Fällung mit Chlorbaryum stimmen zwar nicht sehr gut überein; sie zeigen aber deutlich genug, dass die Verdünnung des Harnes die Fällung der stickstoffhaltigen Substanzen, namentlich der Harnsäure, verhindert, und zwar lange bevor der Procentgehalt an Harnsäure so klein geworden ist wie in den letzten Versuchen mit harnsaurem Natron (0,009 *g* in 100 *cc*).

Durch diese Befunde lassen sich die Ergebnisse leicht erklären, welche sich nach den Versuchen mit dem Harn des Hungerkünstlers Jaques während dessen 40tägigem Fasten in Christiania im Winter 1890—91 herausgestellt haben. Der Harn, der während der ganzen Fastenzeit schon vom Körper aus arm an Harnsäure war, wurde, bevor er in Arbeit genommen wurde, immer durch Verdünnung mit Wasser auf ein bestimmtes Volum, etwa 1000, 1500 oder 2000 *cc* gebracht. Ich fand auch immer bei der Fällung mit Chlorbaryum im Niederschlag eine viel geringere Menge Stickstoff als die im Harn als Harnsäure enthaltene. Ich dachte damals, dass die Ursache dieser Verhinderung der Fällung verschiedenen im Harn enthaltenen Substanzen zuzuschreiben wäre. Mit Rücksicht hierauf sind auch die früher angeführten Versuche mit Lösungen von Harnsäure, denen phosphorsaures Natron und Ammonsalze zugesetzt wurden, angestellt. Ich versuchte auch im Harne des Hungerkünstlers durch Auspumpen des mit Baryumhydroxyd versetzten Harns das Ammoniak zu entfernen, bevor die Neutralisation und Fällung vorgenommen wurde. Ebenso versuchte ich die Phosphorsäure

zu entfernen, was nur durch Fällung als basisches Eisensalz[1]) möglich zu sein scheint, wenn nachher die Harnsäure im Filtrat gefällt werden soll. Die Resultate waren aber nicht befriedigender wie früher.

Auf Grundlage der in vorliegender Abhandlung dargestellten Resultate eine neue Methode in Vorschlag zu bringen, scheint mir nach dem jetzigen Standpunkt der Sache nicht angerathen. Es würde mich aber freuen, wenn meine Arbeiten Andere zu weiteren Untersuchungen anregen würden.

Meine Versuche sind alle angestellt in dem physiologischen Laboratorium an der Universität in Christiania unter der Leitung des Herrn Professors Dr. med. S. Torup, dem ich hiermit meinen Dank für die immer bereitwillige Liebenswürdigkeit, mit der er mir mit Rath und That beigestanden hat, ausspreche.

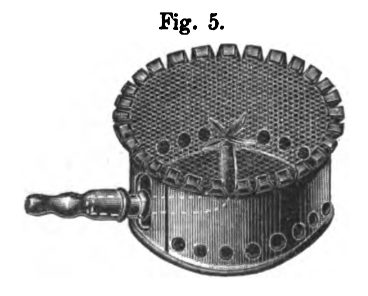
Einige Laboratoriumsapparate.

Von

W. Ostwald.

1. Kleiner Gasofen. Zum Erwärmen der Spritzflasche, Digeriren von Niederschlägen in der Wärme, Abdampfen und zu ähnlichen Zwecken, für welche der Bunsen-Brenner eine zu grosse Wärmemenge liefert, habe ich seit einer Reihe von Jahren kleine Gasöfen in Gebrauch, welche Bequemlichkeit mit Gasersparniss vereinigen. Sie bestehen, wie Fig. 5 zeigt, aus einem Mantel aus Eisenblech von 10 *cm* Durchmesser und 10 *cm* Höhe, in dessen oberem Theil einige Drahtnetze angebracht sind, und einem der Höhe nach verstellbaren Brenner von eigenthümlicher Construction.

Fig. 5.



Der Brenner ist aus einem Stück Messingrohr gefertigt, welches horizontal in den Ofen tritt, in der Axe desselben nach oben gebogen und oben

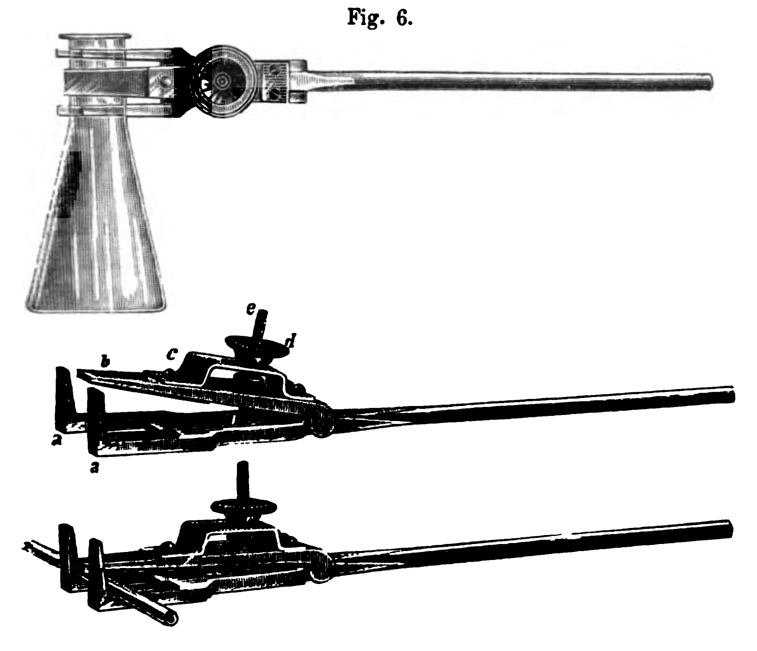
[1]) Nach der von Fresenius: Quant. Analyse Bd. 1 S. 409 angeführten Methode. Ich habe jedoch essigsaures Natron statt des essigsauren Ammoniaks benutzt, um nicht Ammoniaksalze in grösserer Menge in die Flüssigkeit hineinzubringen.

verschlossen ist. Das Gas tritt aus vier horizontal gebohrten Löchern aus, wodurch eine Flamme in der Gestalt eines liegenden Kreuzes entsteht. Hierdurch wird erreicht, dass man dem Gase vorher keine Luft zuzuführen braucht, da die horizontalen Flammen nicht russen, und somit das leidige Zurückschlagen ganz wegfällt. Beim Eindrehen des Gashahnes nähert sich die Heizstelle mehr und mehr der Mitte des Ofens, so dass sowohl grosse wie kleine Gefässe zweckmässig erwärmt werden. Das Oefchen verbraucht etwa $^1/_5$ so viel Gas wie ein gewöhnlicher Bunsen-Brenner, bedingt also eine bedeutende Ersparniss.

Da das Brennerrohr sich beim Gebrauch stark erwärmt, ist in neuerer Zeit ein Schlauchstück aus Porzellan an demselben angebracht worden, welches den Gummischlauch vollkommen schützt.

2. Universalhalter. Die im Handel vorkommenden Formen der metallenen Halter haben den Nachtheil, dass sie sich entweder nur für dicke oder nur für dünne Gegenstände eignen. Der in Fig. 6 ab-

Fig. 6.



gebildete Halter mit durchschlagender Zunge gestattet mit gleicher Sicherheit einen Draht wie einen Kühler von 5 *cm* Durchmesser zu halten und ersetzt somit mehrere gewöhnliche Halter. Eine weitere Eigenthümlich-

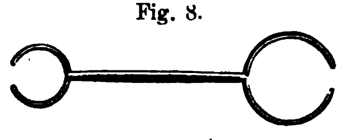
keit desselben ist die *runde* Schraubenmutter, während die gewöhnlichen Formen eine Flügelschraube zeigen. Nicht nur ist die runde Mutter bequemer zu schrauben, sie ist auch für die Kraft der menschlichen Finger unzerstörbar, was man von den üblichen Flügelmuttern nicht sagen kann. Die einfache Form der Klemme gestattet, die Theile aus schmiedbarem Guss fertigen und die Zusammensetzung derselben von jedem Arbeiter ausführen zu lassen.

Fig. 7.

3. *Filtrirstativ für das qualitative Laboratorium.* Ebenfalls aus dem Wunsche, dem Anfänger möglichst unverwüstliche Geräthe in die Hand zu geben, ist das Stativ Fig. 7 entsprungen, welches gar keine Schrauben enthält. Die beiden aus Draht gebogenen Träger lassen sich mit einiger Reibung an der Stativstange auf- und abschieben und leicht in ihrer Ebene drehen. Von den vier Drahtenden sind drei zu Filtrirringen gebogen, der vierte ist gerade gelassen und dient zum Aufstecken des Glasröhrchens mit dem eingeschmolzenen Platindraht für die Flammenreactionen.

4. *Filtrirringe.* Auch an diesem einfachen Geräth hat sich eine nützliche Verbesserung anbringen lassen, indem statt der üblichen geschlossenen Ringe, wie Fig. 8 zeigt, durchbrochene vorgesehen sind. Dadurch wird das Einbringen oder Entfernen eines gefüllten Trichters ermöglicht, ohne dass man Gefahr läuft, einen Tropfen oder einige zu verlieren, wie das beim Hinüberheben des tropfenden Trichters über einen gewöhnlichen geschlossenen Ring nur zu leicht geschieht.

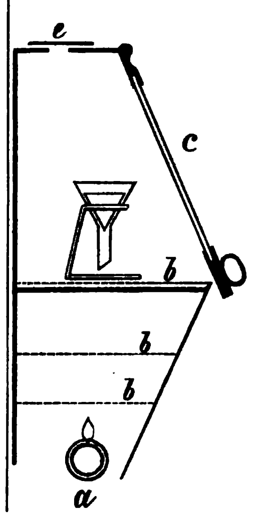
Fig. 8.



5. *Trockenofen und Trichterhalter.* Zum Vortrocknen ausgewaschener Niederschläge, welche hernach im Tiegel geglüht werden sollen, dient ein Luftbad, welches in Fig. 9 (Seite 183) im Querschnitt dargestellt ist. Ein Gasrohr a ist mit einer Reihe feiner Brennöffnungen versehen, so dass es eine entsprechende Anzahl kleiner Flämmchen zu erzeugen gestattet, ähnlich den Brennern für Illuminationszwecke. Darüber sind in einem Gehäuse von starkem, mit Asphaltlack überzogenem Eisenblech einige Drahtnetze b b angebracht, welche eine Vertheilung des aufsteigen-

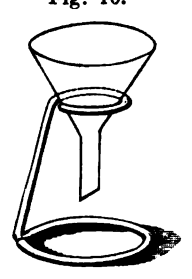
den heissen Luftstromes bewirken. Bei c sind Thüren (Glasscheiben in Metallrahmen) vorgesehen, welche sich um horizontale Axen drehen. Schliesslich gestattet ein Schieber e den Luftwechsel im Inneren zu regeln. Das Ganze wird entsprechend der Beanspruchung in verschiedener Länge, von 0,6 bis 1,5 Meter ausgeführt und an der Wand befestigt. Der Hahn zum Gasrohr ist durch einen Schlüssel verstellbar; man ermittelt, welche Flammengrösse die Temperatur von 90° bis 100° im oberen Raum ergibt (im Allgemeinen genügen erbsengrosse Flämmchen dazu), stellt auf diese Grösse ein, worauf der Assistent den Schlüssel an sich nimmt, da die Praktikanten sonst unfehlbar die Flammen zu hoch stellen.

Fig. 9.



Die Trichter werden mit Hülfe kleiner Träger in den Ofen gestellt, welche in der in Fig. 10 angegebenen Form aus einem Stück starken Drahtes gebogen werden.

Fig. 10.



Der Trockenofen ist ebenfalls sehr ökonomisch im Gebrauch, da der Wärmeverlust verhältnissmässig gering ist. Bei einiger Uebung lässt sich die Temperatur im Inneren ohne Schwierigkeit innerhalb der gewünschten Grenzen einstellen und erhalten. Die Berührung der zu trocknenden Gegenstände mit den Verbrennungsgasen ist im Allgemeinen ohne Nachtheil, wenn der Trichterinhalt später geglüht werden soll, wie Baryumsulfat, Eisenoxyd u. s. w. Für Trocknungen bis zu constantem Gewicht ist der Ofen dagegen nicht anzuwenden.

6. Schwefelwasserstoffapparat. Wiewohl so zu sagen jedes Laboratorium sein eigenes System des Schwefelwasserstoffapparats besitzt, und daher eine Unzahl entsprechender Constructionen beschrieben sind, dürfte die nachstehende, 8 Jahre hindurch erprobte Anordnung wegen ihrer Einfachheit und Wohlfeilheit doch ein gewisses Interesse verdienen. Der Apparat (Fig. 11, Seite 184) besteht aus drei Flaschen (zwei mit Bodentubus), die über einander, am besten in einem ver-

schliessbaren Wandschränkchen aufgebaut sind. Die Säure wird in die oberste Flasche I gegossen; sie fliesst in die mittlere II und von dort durch einen Regulirhahn h und eine Erweiterung e (zur Beobachtung der Geschwindigkeit des Tropfens) in die unterste Flasche III, welche das Schwefeleisen enthält, aus der sich der Schwefelwasserstoff durch die Röhre r entwickelt. Schliesst man r ab, so steigt der sich mittelst der überschüssig vorhandenen Säure noch entwickelnde Schwefelwasserstoff in II auf, sammelt sich im oberen Theil der Flasche und hebt die Säure nach I. Ist der Regulirhahn h so eingestellt, dass die Säure nur tropfenweise zum Schwefeleisen gelangt, so genügt der Raum der Flasche II um den Ueberschuss aufzunehmen, und der Apparat ist zum Gebrauch bereit. Wird Schwefelwasserstoff verbraucht, so fliesst, nachdem der in II befindliche Vorrath durch r entwichen ist, wieder Säure tropfenweise auf das Schwefeleisen, und lässt einen stetigen Strom des Gases sich entwickeln; beim Abschluss von r wiederholt sich das oben beschriebene Spiel.

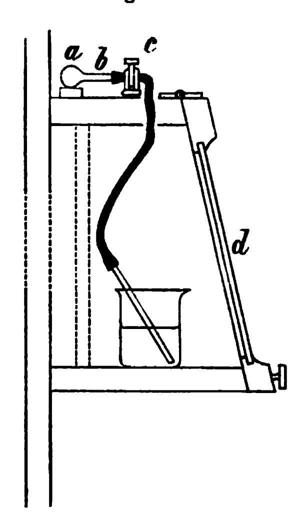
Fig. 11.

Die Anordnung wirkt einerseits wie der bekannte Kipp'sche Apparat, hat aber diesem gegenüber den Vortheil, dass die Säure vollständig ausgenutzt wird, und dass niemals eine Vermischung der Säure mit dem entstandenen Eisensalz eintritt. Etwa einmal täglich, bei regelmässigem Gebrauch, wird die Eisensalzlösung durch den unteren Tubus abgelassen; eine einmalige Füllung der Flasche, die man recht gross nimmt, mit Schwefeleisen pflegt für ein halbes oder ganzes Semester zu reichen.

Zur Reinigung des Gases schaltet man zweckmässig ein weites, mit Watte gefülltes Rohr ein; da die schädlichen Verunreinigungen nicht sowohl in fremden Gasen als in mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen bestehen, ist ein solches Rohr viel wirksamer als eine Waschflasche. Das Gas wird weiter zu den bekannten Kolbe'schen Schränkchen geführt. Statt der üblichen Bleirohrleitung mit Messinghähnen, welche manche

Uebelstände zeigen, benutze ich eine Glasrohrleitung mit Gummischläuchen und Quetschhähnen. Bei etwa achtjährigem Gebrauch des Apparates hat sich die Zerbrechlichkeit der Glasröhren noch nie geltend gemacht. Die Gummischläuche werden in jedem Semester erneuert. Die Quetschhähne werden am besten jeder an seinem Orte auf der oberen Seite der Schränkchen festgeschraubt.

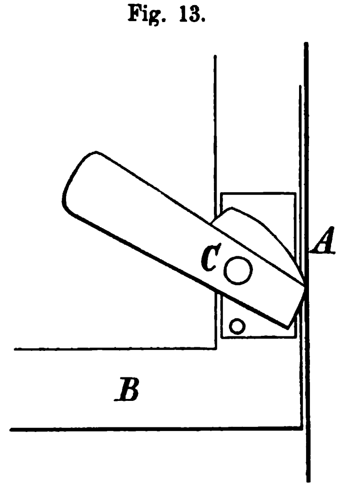
Fig. 12.



Bei der Herstellung der Glasrohrleitungen hat man Acht zu geben, dass das Hauptrohr ziemlich weit, von etwa 1,5 *cm* Durchmesser, zu nehmen ist, da sonst der Gasstrom nicht an allen Stellen gleich stark erhalten werden kann. Die seitlichen Abzweigungen sind dagegen viel enger zu nehmen; ich benutze starkwandige Röhren von 1 bis 2 *mm* Lumen und etwa 8 *mm* äusserem Durchmesser.

Einen Querschnitt durch ein Schwefelwasserstoffschränkchen zeigt Fig. 12; a ist das Haupt-, b das Nebenrohr, c der Quetschhahn. Die Thür d geht in Hängen um ihren oberen Rand und schliesst, da sie etwas schräg liegt, sich selbstthätig durch ihr eigenes Gewicht.

Fig. 13.



7. **Excentrische Klinke.** Die Digestorien pflegen mit Schiebefenstern verschlossen zu sein, welche durch Schnur, Rolle und Gegengewicht in beliebiger Höhe einstellbar sind. Ich habe bisher keine Schnüre ausfindig machen können, welche nicht über kurz oder lang gerissen wären und ein Herabstürzen der Schiebethür sowie des Gegengewichts veranlasst hätten.

Ich habe aus diesem Grunde die Gegengewichte ganz aufgegeben und benutze zum Feststellen der (möglichst leicht construirten) Schiebefenster eine Excenterklinke von beistehender Gestalt (Fig. 13). A ist

der äussere Rahmen, in welchem das Schiebefenster sich bewegt, B das Schiebefenster. Die aus Eisen gefertigte Klinke ist um C drehbar und bewirkt in leicht ersichtlicher Weise durch das Uebergewicht des Griffes ein selbstthätiges Festklemmen an jeder Stelle. Will man das Fenster nach unten bewegen, so muss der Griff gehoben werden, wodurch es frei beweglich wird.

Die hier beschriebenen Vorrichtungen können durch die Firma M. Kaehler & Martini, Berlin, Wilhelmstrasse 50 bezogen werden, welche sie zu meiner Zufriedenheit ausgeführt hat.

Zur Bestimmung des Chlors im Wein.

Von

W. Seifert.

Da die gewichtsanalytische Bestimmung von Chlor im Wein zum blossen Nachweis eines Chlornatriumzusatzes etwas umständlich und zeitraubend ist, so wurde versucht, das Chlor im Wein durch Titration zu bestimmen.

Nessler und Barth haben bereits im oenologischen Jahresbericht die Volhard'sche Methode in modificirter Form als Tüpfelanalyse empfohlen und hierzu direct den mit Thierkohle entfärbten Wein verwendet.

Im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche gingen dahin, das Chlor in der Asche zu bestimmen und wurde zu diesem Behuf der Wein mittelst Natroncarbonatlösung neutralisirt, eingedampft und in der üblichen Weise verascht. Die Asche wurde sodann in verdünnter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure gelöst, wobei ein grosser Ueberschuss an Salpetersäure vermieden wurde, und sodann genau nach der Volhard'schen Bestimmungsmethode verfahren.

Die Resultate, obzwar um Weniges niedriger als die gewichtsanalytisch gefundenen, waren durchgehends befriedigend und zur Beurtheilung des Weines von hinreichender Genauigkeit.

Laboratorium der k. k. Versuchsstation für Wein und Obstbau in Klosterneuburg.

Kohlensäurebestimmungs-Apparat mit automatischem Säurezufluss.

Von

Greiner & Friedrichs in Stützerbach.

In dieser Zeitschrift **30**, 209 wurde ein Kohlensäure-Apparat beschrieben, bei welchem das Einfliessen der Säure in das untere Gefäss durch Druck auf eine Kautschukblase eingeleitet wird. Diese Vorrichtung hat sich nicht als ganz einwandsfrei erwiesen. Wir haben deshalb den Apparat etwas umgeändert und erlauben uns, denselben in seiner neuen Construction vorzuführen.

Die Flasche A (Fig. 14) zur Aufnahme des zu untersuchenden Carbonats zeigt des besseren Standes wegen conische Form mit breitem Boden. Das Säuregefäss B ist dasselbe geblieben, dagegen ist die Gummiblase weggefallen, wodurch der ganze Apparat entsprechend leichter geworden ist. Der Apparat kann jetzt direct an den Balken der Wage gehängt werden, ein Gummibändchen verhindert die Abtrennung der Kochflasche von dem Säuregefäss. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, erwärmt man den Boden des Gefässes einige Secunden mittelst einer kleinen Spiritusflamme bis einige Luftblasen durch die Schwefelsäure ausgetrieben worden sind. Die dann sofort eintretende Abkühlung bedingt ein Nachsteigen der Säure, welche in der sackförmigen Verlängerung b des Gefässes B zusammenrinnt, aus welchem sie tropfenweise ausfliesst. Die entwickelte Kohlensäure entweicht durch die obere Oeffnung b und entströmt dem Apparat, nachdem sie ihre Feuchtigkeit an die Schwefelsäure abgegeben hat. Durch die Zersetzung des Carbonates, sowie durch Vermischung der Säure mit dem Lösungswasser wird wieder Wärme entwickelt, welche ein Nachfliessen der Säure bewirkt. Der Säurezufluss hört erst mit der Beendigung des chemischen Processes auf, der Apparat arbeitet also vollständig automatisch und kann sich selbst überlassen bleiben. Man braucht nur zuletzt die in der Lösung noch gebundene Kohlensäure durch Anwärmen und Einblasen von Luft auszutreiben und die Gewichtsdifferenz zu bestimmen. Da der ganze innere Theil des Säuregefässes

Fig 14.

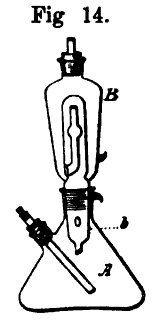
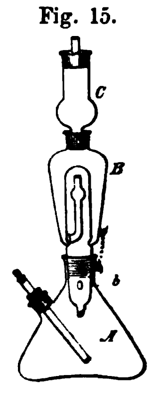


Fig. 15.



durch die Schwefelsäure benetzt wird, so trocknet die Kohlensäure genügend gut aus, doch kann man auch noch, wie Fig. 15 (Seite 187) zeigt, ein Röhrchen C mit Bimssteinstückchen, welche mit Schwefelsäure getränkt sind, aufsetzen. In diesem Falle kann man auch zur Zersetzung des Carbonates verdünnte Salzsäure benutzen. Gewicht des Apparates etwa 30 *g*.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Das Lehrbuch der technischen Gasanalyse von Clemens Winkler[1]), über dessen erste Auflage in dieser Zeitschrift **24**, 71 berichtet wurde, ist nunmehr in zweiter Auflage erschienen. Wir verfehlen nicht die Leser dieser Zeitschrift hierauf aufmerksam zu machen, indem wir darauf hinweisen, dass das Werk unter Beibehaltung seiner knappen Form und des Grundsatzes, nur von dem Verfasser selbst Erprobtes zu bringen, den neueren Fortschritten der technischen Gasanalyse völlig Rechnung trägt. So sind namentlich auch die von Winkler selbst in dieser Zeitschrift[2]) vor kurzem veröffentlichten Ergänzungen und Berichtigungen zur ersten Auflage in das Buch aufgenommen, respective bei demselben verwerthet worden.

Bei der Wägung von Niederschlägen auf getrockneten Filtern empfiehlt Fr. Rüdorff[3]) in einer von der gewöhnlichen Methode etwas abweichenden Weise zu verfahren. Dieselbe führt in viel rascherer Zeit zum Ziele, als wenn man wie üblich bis zur Gewichtsconstanz trocknet, und soll doch ganz gute Resultate liefern. Wir geben die Beschreibung des Verfahrens fast wörtlich:

Rüdorff bedient sich eines mit Salzsäure oder mit Salz- und Flusssäure ausgezogenen Filters, wie dieselben z. B. von Schleicher

1) Erschienen bei J. G. Engelhardt (M. Isensee) in Freiberg 1892.
2) Beiträge zur technischen Gasanalyse, diese Zeitschrift **28**, 269.
3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 633.

und Schüll in den Handel gebracht werden. Ein solches Filter bringt er in ein cylindrisches Trockengläschen mit eingeschliffener Kappe. Die von ihm angewandten Gläser haben bis 75 *mm* Höhe und 34 *mm* Durchmesser. Das Glas mit dem Filter setzt man in einen vorher auf die gewünschte Temperatur erwärmten Trockenschrank [1]), den Deckel des Glases stellt man auf den Schrank. Nach 30 Minuten wird das Glas herausgenommen und sofort der Deckel aufgesetzt. Das geschlossene Glas bleibt dann 30 Minuten der Abkühlung ohne Anwendung des Exsiccators überlassen, die letzten 10 Minuten im Wagekasten und dann wird gewogen. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und dann ausgewaschen ist, wird derselbe auf dem Trichter in einem Trockenschrank bei 100° getrocknet. Sodann wird das Filter mit dem Niederschlag in das Wägeglas gebracht und etwa 30 Minuten der Temperatur wie vorher das Filter ausgesetzt. Das Glas wird aus dem Trockenschrank genommen, sofort mit dem Deckel verschlossen und nach genau 30 Minuten Stehens an der Luft gewogen. Bei Wiederholung der Operation zeigt sich das Gewicht völlig constant.

Die Hauptsache ist, dass man einmal wie allemal genau 30 Minuten, die letzten 10 Minuten im Wagekasten, erkalten lässt und dann wägt.

Ueber den Einfluss der Flusssäure auf die Silicate hat J. B. Mackintosh [2]) Studien angestellt. Er fand, dass die einzelnen Mineralien in sehr verschiedener Weise von verdünnter Flusssäure angegriffen werden und zeigt, wie man diese Unterschiede sowohl zur Erkennung verschiedener Mineralien, als auch zur Trennung der Bestandtheile von Gesteinen benutzen kann.

Die verschiedene Angreifbarkeit hängt nicht von dem Gehalt an Kieselsäure ab, eher ist ein Einfluss der Art der vorhandenen Basen aus den Versuchen abzuleiten. Vor allem aber hängt die Angreifbarkeit von der Dichte der Mineralien ab, respective sie wächst mit dem »empyrischen Aequivalent-Volumen« [3]) derselben.

---

[1]) Rüdorff bedient sich meist der Trockenschränke, wie sie unter seinem Namen von R. Muencke in den Handel gebracht werden. Bei denselben geschieht die Erhitzung mittelst 24 aus einem Schlangenrohr hervorbrechender Flämmchen. Diese Apparate halten bei den normalen Gasdruckverhältnissen die Temperatur auf 1° constant, wenigstens während der hellen Tagesstunden.

[2]) Journal of the American chemical society 8, No. 9; vom Verfasser eingesandt.

[3]) Die in der Abhandlung angeführten Volumenwerthe, sowie der Begriff des „empyrischen Aequivalent-Volumens“ sind aus dem Werke von T. Sterry Hunt „A natural system of mineralogy, with a classification of native silicates“ entnommen.

Indem wir im übrigen auf die Originalabhandlung verweisen, wollen wir die Beobachtung des Verfassers hervorheben, dass der relativ sehr dichte Quarz von Flusssäure nur wenig angegriffen wird.

Mackintosh erklärt, dass demnach der Quarz bei all den Operationen und analytischen Methoden, bei denen es sich um eine Entwicklung von Fluorsilicium handelt, eine durchaus ungeeignete Form der Anwendung von Kieselsäure ist. [1])

Ueber die Zersetzung des frisch gefällten Silberchlorids durch Sonnenlicht liegen von R. Hitchcock [2]) Arbeiten vor.

Der Verfasser setzte ganz dünne Schichten von Chlorsilber während langer Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes aus und fand durch zeitweilige Wägung, dass ein immer weiter fortschreitender Verlust an Chlor eintritt, welcher, als die Versuche abgebrochen werden mussten, 8,5 % des Chlorsilbers betrug. Bei längerer Versuchsdauer würde sicher ein weiterer Chlorverlust, vielleicht bis zur völligen Zersetzung des Chlorsilbers, eingetreten sein.

Das dem Licht ausgesetzt gewesene Chlorsilber gibt an warme verdünnte Salpetersäure eine dem entwichenen Chlor genau entsprechende Menge von Silber ab, so dass die Einwirkung des Lichtes in einer Spaltung des Chlorides in seine Elemente zu bestehen scheint.

Als Grundlage bei der Titerstellung für Alkalimetrie und Acidimetrie bringen Edward Hart und Stuart Croasdale [3]) folgendes Princip in Vorschlag. Eine Lösung von reinem, aber nicht getrocknetem Kupfervitriol, welche etwa 0,1 — 0,2 *g* des Salzes enthält, wird der Elektrolyse unterworfen und das abgeschiedene Kupfer gewogen. Die Lösung enthält dann für je ein Atom ausgeschiedenes Kupfer ein Molecül freie Schwefelsäure und kann unter Anwendung von Phenolphtaleïn zur Titerstellung von Laugen benutzt werden. Da die Leitungsfähigkeit so verdünnter Kupfervitriollösungen zu gering ist, so empfehlen die Verfasser, der Lösung bei der Elektrolyse eine entsprechende Menge von neutralem Kali- oder Natronsulfat zuzusetzen.

---

[1]) Auch die Beobachtung von R. Fresenius und E. Hintz (diese Zeitschrift **28**, 324) dass bei der Zersetzung von Quarz enthaltendem Kryolith mit Schwefelsäure ein grosser Theil der Kieselsäure unverflüchtigt zurückblieb, dürfte hierdurch ihre Erklärung finden.

[2]) American chemical Journal **11**, 474 und **13**, 273.

[3]) Journal of analytical chemistry **4**, 424.



Zur Bestimmung der Löslichkeit der Salze hat R. Rüdorff[1]) einen kleinen Apparat construirt, welcher ein leichtes Filtriren der gelösten Probe bei der gewünschten Temperatur gestattet.

Die Vorrichtung besteht aus einem 4 *cm* hohen, am Boden 2 *cm* weiten Gläschen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein beiderseits offenes enges Glasrohr, durch die andere ein oberhalb des Korkes erweitertes, kurzes Glasrohr, über das ein Läppchen aus Battist gezogen ist, welches durch ein übergestreiftes Stück Gummischlauch festgehalten wird. Der obere Theil dieses Schlauchs ist durch einen Glasstab, der jedoch leicht beweglich ist, geschlossen.

Zur Ausführung der Bestimmung stellt man sich eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung des Salzes dar und stellt das dieselbe enthaltende Becherglas in ein Wasserbad, welches die gewünschte Temperatur hat. Man wartet bis die Temperatur der Lösung mit der des Wasserbades übereinstimmt, rührt dann die Flüssigkeit mit dem Apparat, von welchem nur der Glasstab und das enge Glasrohr aus der Flüssigkeit herausragen, durch Auf- und Niederbewegen um und zieht dann für einen Augenblick den Glasstab aus dem Gummischlauch. Sofort fliessen einige Tropfen der Lösung in das Gläschen. Der Schlauch wird wieder geschlossen, der Apparat aus der Lösung herausgenommen und durch Abspülen mit Wasser und Abtrocknen gereinigt. Man nimmt den Korkstopfen ab, verschliesst das Gläschen mit einem zugehörigen eingeschliffenen Glasstopfen und wägt die eingedrungene Lösung. Bestimmt man dann in derselben die Menge des gelösten Körpers, so ergibt sich die Löslichkeit.

Ein einfach herzustellendes, leicht transportabeles Barometer hat G. Guglielmo[2]) angegeben. Das wesentlich Neue an dem Vorschlag besteht darin, dass die barometrische Kammer durch einen Glashahn ohne Fett und mit Quecksilberdichtung in zwei Theile getheilt ist. Das Barometer braucht nicht ausgekocht zu werden, sondern wird, wie bei dem Toricelli'schen Versuch, ganz mit Quecksilber gefüllt und dann umgekehrt. Hierbei bleibt etwas Luft und Wasserdampf im Vacuum zurück, durch wiederholtes Neigen des Barometers kann man

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 633.

2) Rend. d. R. Acc. dei Lincei **6**, 125; durch Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie **15**, 313.

diese aber in das obere Vacuum treiben. Man schliesst dann erst den Hahn, wenn auch etwas Quecksilber nach oben getreten ist.

Vergleiche mit einem Fortin'schen Barometer zeigten, dass letzteres eher etwas mehr Luft enthält als das vom Verfasser ohne besondere Sorgfalt und schnell hergestellte Instrument.

Einen Apparat zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen mit Hülfe ihrer Absorptionsspectren hat T. L. Patterson[1]) construirt. Das Instrument dient dazu, die zu prüfende Farbstofflösung mit einer solchen von bekanntem Gehalte in der Weise zu vergleichen, dass die Höhen der Flüssigkeitsschichten gemessen werden, die zur Erzeugung gleich starker Absorptionsbänder in dem Spectrum nöthig sind. Die Vorrichtung ist demnach eine Combination von Colorimeter und Spectroskop und ist einfach dadurch erhalten, dass an einem Duboscq'schen Colorimeter[2]) anstatt des Oculars ein Spectroskop mit grader Durchsicht aufgesetzt ist, so dass an Stelle der bei dem Duboscq'schen Instrument auftretenden gefärbten halbkreisförmigen Gesichtshälften, die Spectra der ihnen entsprechenden Farben auftreten.

Bei der Benutzung des Instrumentes ist es wesentlich, dass man beide Flüssigkeitssäulen verschieden dick machen kann, weil man dadurch in der Lage ist, zunächst die Normallösung in solcher Schicht anzuwenden, dass die zu beobachtenden Absorptionsstreifen in der geeigneten, nicht zu intensiven Stärke auftreten, worauf man dann die andere Flüssigkeitsschicht auf gleich starke Absorption dieser Lichtart einstellt.

Einige Modificationen an der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe hat G. Guglielmo[3]) in Vorschlag gebracht. Wir müssen uns darauf beschränken, auf das Original zu verweisen.

Zwei neue Heizvorrichtungen für Laboratoriumszwecke hat Franz Hugershoff[4]) construirt. Dieselben sind in den Fig. 16 und 17 auf folgender Seite dargestellt.

---

[1]) Journal of the society of chemical industry **9**, 36.

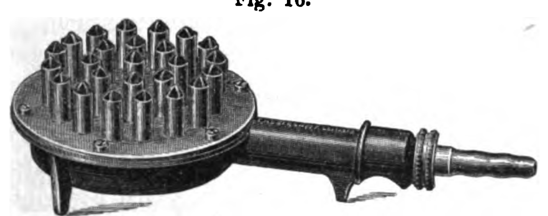
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **9**, 473.

[3]) Atti della R. Acc. dei Lincei (4) Rend. **6**, 2. Sem. p. 153; durch Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie **15**, 313.

[4]) Chem. Centralbl. [4. F.] **3**, II, 641 und 738.

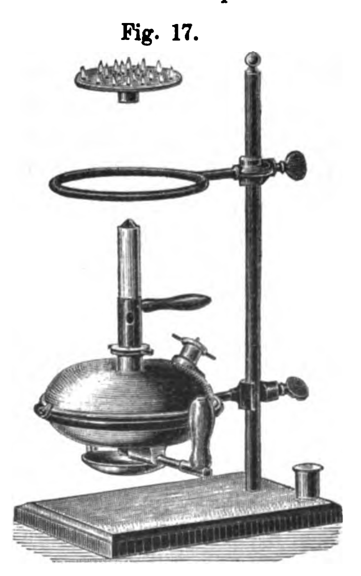
Die eine derselben ist ein Gasofen, welcher aus einer Combination mehrerer Terquem'scher Brenner [1]) besteht und ohne weitere Erklärung aus der Fig. 16 verständlich ist.

Fig. 16.



Die zweite (Fig. 17) ist eine Spiritusgebläselampe. Sie besteht aus einem starken Messingkessel, auf den ein Brennerrohr von der Weite eines grossen Bunsenbrenners gesetzt ist. Dasselbe trägt oben zwei gekreuzte Metalllamellen nach Art des oben erwähnten Terquem'schen Gasbrenners, so dass seine obere Oeffnung in vier Theile getheilt ist. Unten ist das Brennerrohr mit Luftzuführungsöffnungen versehen, die durch eine Hülse mit Handgriff auf- und zugedreht werden können. Oben etwas seitlich auf dem Kessel befindet sich die Füllöffnung, deren Verschlussknopf ein Sicherheitsventil enthält. Endlich geht aus dem oberen Theil des Kessels ein in der Abbildung nicht sichtbares enges Röhrchen ab, welches nach unten umgebogen ist, so dass seine Oeffnung grade unterhalb des Kessels steht. Durch ein Kugelventil mit Holzgriff kann dieses Röhrchen mehr oder weniger geöffnet, sowie ganz geschlossen werden. Unter dem Kessel, etwas tiefer als dieses enge Röhrchen, ist ein zur Seite herausschiebbares Tellerchen angebracht. Giesst man auf dieses etwas Alkohol und zündet denselben an, so wird dadurch der Spiritus in dem Kessel in's Sieden gebracht, die Dämpfe desselben treten grossentheils durch das

Fig. 17.



1) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 103.

Brennerrohr aus und erzeugen, entzündet, eine sehr heisse Flamme. Ein Theil des Dampfes geht durch das enge Röhrchen unter den Kessel, entzündet sich dort und unterhält das zum Weiterbrennen der Hauptflamme nöthige Sieden des Alkohols in dem Kesselchen. Zur gleichmässigeren Erhitzung grösserer Flächen kann man einen sogenannten Pilzbrenner aufsetzen und so die Flammen in zahlreiche kleine Flämmchen zertheilen.

Einen elektromagnetischen Thermostaten, ähnlich dem von R. Fessenden[1]) angegebenen Apparat, beschreibt W. F. Taylor[2]). Der Anker eines Elektromagneten, an welchen mittelst eines Drahtes ein in die Gasleitung eingeschaltetes Kugelventil angesetzt ist, wird, sobald das Quecksilber im Thermometer eine bestimmte Höhe erreicht hat, angezogen. Hierdurch wird das Ventil geschlossen, so dass kein Gas mehr zum Brenner gelangen kann. Durch eine Nebenleitung wird ein kleines Zündflämmchen dauernd mit Gas gespeist.

Loviton[3]) hat zum gleichen Zweck einen ähnlichen Apparat construirt. In dem auf constanter Temperatur zu erhaltenden Raum ist ein Thermometer angebracht, dessen Röhre noch etwas in die Kugel hinabreicht. In dem oberen Theil der Thermometerkugel über dem Quecksilber befindet sich ein Tropfen Aether, Alkohol oder Chloroform. Hierdurch wird in Folge der Dampfspannung der leicht flüchtigen Flüssigkeit bewirkt, dass das Quecksilber in dem Thermometerrohr bei kleinen Temperaturschwankungen seinen Stand stärker verändert als es durch die Volumänderung des Quecksilbers allein der Fall sein würde. Durch Contact des Quecksilbers mit einem bis zu dem entsprechenden Scalentheilstrich von oben eingeschobenen Platindraht wird bei Erreichung der nicht zu überschreitenden Temperatur ein elektrischer Strom geschlossen und dadurch der Gaszutritt bis auf ein durch eine Nebenleitung zum Brenner geführtes Minimum abgeschlossen. Um dies zu erreichen, ist der Strom durch eine den unteren Theil des Brenners umgebende Spule geleitet. In letzterer befindet sich eine das Gas in den eigentlichen Brenner führende Röhre von weichem Eisen, die, wenn der Strom durch die Spule geht, magnetisch wird und eine über ihrer oberen Oeffnung angebrachte leichte Eisenklappe anzieht, durch welche sie oben geschlossen wird. Sinkt die Temperatur und hört der elektrische Strom

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 587.

2) Chem. News **61**, 24.

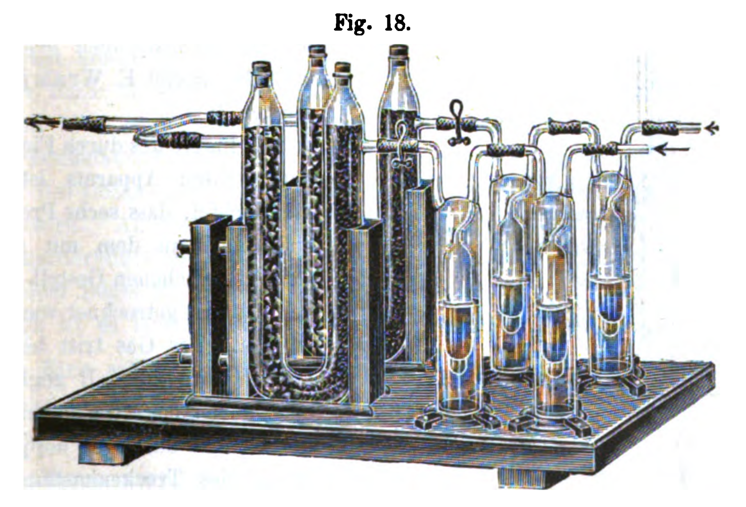
3) Journ. de Pharm. et de Chim. [5. Sér.] **16**, 160.

auf, so wird durch den Gasdruck die Klappe gehoben und das Gas kann dem Brenner ungehindert zuströmen.

Zur Vermeidung von Siedeverzügen empfiehlt E. Pieszczek[1]), in die zum Sieden zu erhitzende Flüssigkeit ein 5—8 *cm* langes und 5—10 *mm* weites, oben zugeschmolzenes Glasröhrchen zu hängen. Ein Platindraht, welcher eingeschmolzen ist, dient nur zum Festhalten und besseren Herausnehmen des Röhrchens. Das Sieden soll sehr gut gehen und geschieht vorzugsweise von der Oeffnung des Röhrchens aus.

Einen Gastrockenapparat für die Elementaranalyse hat E. Sauer[2]) construirt. Er hatte dabei vor allem die Absicht, die Uebelstände zu vermeiden, die bei dem sonst vorzüglichen Glaser'schen Trockenapparat[3]) in Folge der vielen schwer dicht zu erhaltenden Verschlüsse mit durchbohrten Stopfen leicht auftreten.

Fig. 18.



Der in Fig. 18 abgebildete Apparat besteht aus 4 Gaswaschflaschen und 2 U-förmigen Röhren mit ziemlich engen Hälsen und seitlichen Ansatzröhren. Von den Waschflaschen, deren Röhren eingeschmolzen sind, werden je zwei mit starker Kalilauge, die anderen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Die beiden U-förmigen Röhren werden halb mit

---

1) Chemiker-Zeitung **15**, 1126; vergl. hierzu diese Zeitschrift **27**, 385.

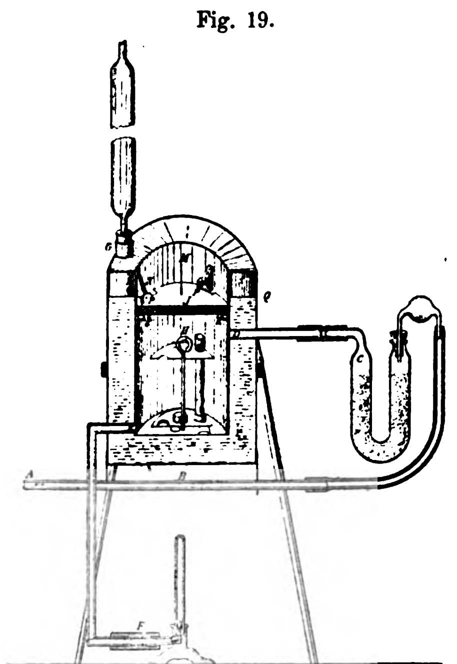
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 258; vom Verfasser eingesandt.

3) Vergl. diese Zeitschrift **9**, Taf. V.

granulirtem Chlorcalcium, halb mit Natronkalk beschickt. Das Gas passirt zunächst die beiden Flüssigkeiten und hiernach das grosse U-förmige Rohr. Wird die Waschflüssigkeit nicht zu selten erneuert, so wird das U-Rohr sehr geschont und bedarf erst nach längerer Zeit wieder einer Neubeschickung. Da bei dem ganzen Apparate nur vier undurchbohrte kleine Gummistopfen zur Verwendung kommen, so ist, wenn die Schlauchverbindungen in regelmässigen längeren Zeiträumen erneuert werden, ein Undichtwerden nicht zu befürchten.[1])

Einen Apparat zum Trocknen im Leuchtgasstrom bei der Temperatur des siedenden Wassers, wie er in der Versuchsstation Wageningen beim Trocknen der zur Fettbestimmung abgewogenen und schon in die zur Extraction bestimmten Patronen verpackten Leinkuchenproben benutzt wird, beschreibt E. Wrampelmeyer.[2])

Fig. 19.



Das Innere des durch Fig. 19 dargestellten Apparats ist so eingerichtet, dass sechs Proben auf einmal in dem mit dem Griff H versehenen Gestell eingestellt und getrocknet werden können. Das Gas tritt bei A ein und wird bei B geglüht, geht durch das Trockenrohr C und von da durch die doppelte Wand des Trockenkastens in das Innere desselben. Bei E tritt das Gas wieder aus dem Trockenkasten und gelangt bei F in einen gewöhnlichen Bunsenbrenner. Letzterer bewirkt das Glühen des Leuchtgases und dient auch gleichzeitig dazu, das sich zwischen den Wänden des eigentlichen Trockenraumes befindende Wasser zum Sieden

1) Der Apparat wird von Max Kaehler & Martini in Berlin W. angefertigt.

2) Landwirthsch. Versuchsstationen 38, 1.

zu erhitzen. Um eine etwaige Gasexplosion zu vermeiden, verschliesst man den Brenner oben mit einer Kappe aus Drahtgewebe. Der Kühler G dient dazu, das in Dampf verwandelte Wasser zu condensiren und dem Apparat wieder zuzuführen; er ist ziemlich weit und ungefähr 80 *cm* lang.

Der Verschluss, welcher, um ein Entweichen von unverbranntem Leuchtgas zu vermeiden, sehr dicht sein muss, wird auf folgende Art bewirkt.

Der Gummiring L, welcher leicht aus einem schwarzen Stück Schlauch, dessen Enden sauber aneinander gelegt werden, hergestellt werden kann, ruht auf dem etwa 10 *mm* breiten bei K angelötheten Rand. Auf den Gummiring kommt der starke, innen mit Asbest ausgefüllte Deckel J zu liegen, der noch mit einem Metallbügel M versehen ist. Der Deckel kann durch eine Art Bajonettverschluss luftdicht gegen den Gummiring L gepresst werden. Zu diesem Zweck befinden sich an drei Stellen des inneren oberen Raumes starke Metallstücke N angelöthet. Der Deckel J trägt diesen Metallstücken entsprechend drei Ausschnitte, so dass derselbe leicht in seine gehörige Lage auf den Gummiring gebracht werden kann. Die Breite der Metallstücke und daher auch entsprechend die der Deckelausschnitte soll 5 *mm* nicht übersteigen, da sonst die Dichtigkeit des Deckelschlusses auf dem 10 *mm* breiten Rande zu sehr gefährdet wird. An die Ausschnitte angrenzend trägt nun der Deckel J je ein keilförmiges Metallstück P, welches durch Drehen des ganzen Deckels J an dem Bügel M unter das Metallstück N gepresst werden kann. Hierdurch ist es leicht, einen vollkommenen Schluss herzustellen.

Eine selbstthätige Auswaschvorrichtung für Filter, welche R. W. Wood jr.[1]) angegeben hat, beruht auf bekannten Principien und kann daher hier nur erwähnt werden.

Einen neuen Saugheber hat F. Konther[2]) construirt. Ein weites Glasrohr ist an dem einen Ende ausgezogen, so dass man bequem einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch darüber ziehen kann. In dem weiten Theil sitzt ein doppelt durchbohrter Stopfen mit einem geraden und einem etwas längeren schräg ⋋-förmig gebogenen Rohr. Soll der Saugheber in Thätigkeit gesetzt werden, so senkt man das gerade Rohr in die Flüssigkeit, verschliesst das schräge Rohr mit dem Finger,

1) Journal of analytical chemistry **4**, 441.
2) Chemiker-Zeitung **15**, 1126.



öffnet den Quetschhahn, saugt das weite Rohr bis über zwei Drittel voll, hebt den Finger ab und lässt Luft durch den Gummischlauch eintreten. Sobald die Flüssigkeit aus dem schrägen Rohr herausfliesst, schliesst man den Quetschhahn. Soll der Saugheber ausser Thätigkeit gesetzt werden, so öffnet man den Quetschhahn. Das weite Rohr muss natürlich eine grössere Capacität besitzen als die beiden Heberrohre zusammen genommen.

Einen Absorptionsapparat, der in erster Linie zur Anwendung bei der Schwefelbestimmung im Eisen bestimmt ist, beschreibt J. M. Comp[1]. Ein 2,5 *cm* weites, 20 *cm* langes, cylindrisches Glasrohr verengt sich oben zu einem 1,25 *cm* weiten Halse zur Aufnahme eines Stopfens und geht unten in ein ziemlich enges Glasrohr über. Letzteres ist durch einen Glashahn verschliessbar und trägt über demselben ein doppelt rechtwinklig gebogenes, seitliches Ansatzrohr. Dieses läuft fast der ganzen Länge nach dem Hauptrohr parallel. Es dient als Gaszuleitungsrohr. Das Hauptrohr wird mit Glasperlen gefüllt und mit der Absorptionsflüssigkeit (bei Schwefelbestimmungen also z. B. mit Bromsalzsäure) beschickt.

Pipetten für Flusssäure empfiehlt G. P. Vanier[2] aus Ceresin[3] herzustellen. Man kann sich dazu einer Form aus zusammengerolltem Papier bedienen, in deren Mitte man eine am einen Ende ausgezogene Glasröhre mit Hülfe von Korkstopfen befestigt. Der dazwischen verbleibende Raum wird mit Ceresin ausgegossen. Auf diese Weise erhält man eine am einen Ende verengte Ceresinröhre, die man auch äusserlich an diesem Ende zuspitzen kann. Zieht man über das andere Ende des Ceresinrohres eine Kautschukkappe, so erhält man eine den gewöhnlichen Tropfpipetten ganz entsprechende, durch Flusssäure nicht angreifbare Vorrichtung.

Ueber das Rothwerden der Carbolsäure[4] macht Ed. Fabini[5] Mittheilungen. Danach beruht die Färbung auf der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Carbolsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von

---

1) Journal of analytical and applied chemistry **5**, 409.

2) Journal of analytical chemistry **4**, 48.

3) Vergl. hierzu den Vorschlag Ceresinstandflaschen für Flusssäure zu benutzen (diese Zeitschrift **29**, 444).

4) Vergl. hierzu die früheren Artikel über diesen Gegenstand in dieser Zeitschrift, z. B. **28**, 88.

5) Pharm. Post **24**, 2, 25 u. 41; durch Chemiker-Zeitung **15**, R. 25.

Metallen und Ammoniak. Reine Carbolsäure färbt sich mit Wasserstoffsuperoxyd nicht, ebenso bleibt metallfreie und ammoniakhaltige Carbolsäure unverändert; dagegen färbt sie sich, wenn beide gleichzeitig vorhanden sind.

Nach Fabini's Ansicht setzt sich das durch Absorption gebildete Ammoniumphenylat zunächst mit Metalloxyden unter Ammoniakbildung in die Carbolsäureverbindung des Metalls um, welche dann durch Wasserstoffsuperoxyd in Metall und Farbstoff zersetzt wird. Kupfervitriol fällt aus Ammoniumphenylat grünes Kupferoxydphenylat; versetzt man dasselbe mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht sofort der rothe Farbstoff unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Die Bildung der rothen Farbe zeigt sich sehr schön, wenn man in einer Proberöhre circa 10 *cc* verflüssigte Carbolsäure mit einem halben Tropfen Ammoniak und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd erwärmt und in die Flüssigkeit eine blanke Messerspitze taucht. Es entstehen blutrothe Streifen, die sich von der Messerspitze nach unten ziehen.

Ganz ähnliche Beobachtungen wie Fabini machte Hankó[1]) bei der Fortsetzung seiner früheren (bereits in dieser Zeitschrift **28**, 88 besprochenen) Studien über diesen Gegenstand. Er hält die Röthung der Carbolsäure gleichfalls für einen Oxydationsvorgang, der durch die Gegenwart von Metallen und Ammoniak wesentlich beschleunigt wird. Der Verfasser erweiterte die Versuche in der Weise, dass er auch das Verhalten der Carbolsäure zu Ammoniak allein, wie zu reducirenden Körpern, zum Beispiel Zinnchlorür, prüfte. Im ersten Falle entsteht eine schön blaue Farbe, im zweiten Falle eine prächtig smaragdgrüne Farbe, die durch Oxydation wieder in roth übergeht.

Ueber die Beständigkeit von Chamäleonlösungen haben R. W. Oddy und J. B. Cohen[2]) Versuche angestellt. Dieselben ergaben, dass eine Lösung, von der 1 *cc* etwa 0,01 *g* Eisen entspricht, innerhalb eines Zeitraumes von 4 Monaten 2—3 % ihres Wirkungswerthes verliert. Die Versuche wurden mit einer vorher 2—3 Stunden lang ausgekochten Lösung angestellt, deren Titer mit Hülfe von Eisendraht und Mohr'schem Salz festgestellt wurde. Die Lösung wurde in zwei Flaschen vertheilt, von denen eine im Dunkeln aufbewahrt wurde, während die andere dem Licht ausgesetzt blieb. Bei beiden Flaschen wurde von Zeit zu Zeit

---

1) Rundschau 1891, 324; durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **30**, 328.
2) Journal of the society of chemical industry **9**, 17.



der Wirkungswerth controlirt. Es fand sich, dass eine ganz regelmässige und in beiden Fällen ganz gleiche Abnahme der Stärke stattfand.

Die Verfasser schliessen aus ihren Versuchen, dass es genügt, wenn man bei anfänglich gut ausgekochten Chamäleonlösungen den Wirkungswerth alle 14 Tage einmal feststellt.

Ueber die Flüchtigkeit der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur macht G. A. König[1]) interessante Mittheilungen. Der Verfasser hatte Krystalle von metallischem Eisen auf einem Uhrglas in einen Schwefelsäure enthaltenden Exsiccator gebracht und während neun Monaten dort aufbewahrt. Die Krystalle, sowie auch das Eisendreieck, auf welchem das Uhrglas ruhte, hatten sich innerhalb dieser Zeit mit einer weissen Kruste bedeckt, welche aus wasserfreiem, schwefelsaurem Eisenoxydul bestand. Das Eisendreieck war an den Stellen, wo es auflag, nicht mit schwefelsaurem Eisenoxydul bedeckt, ein Beweis dafür, dass sich das Salz nicht durch an den Wänden des Exsiccators empor gestiegene Schwefelsäure, sondern durch Einwirkung von Schwefelsäuredämpfen gebildet hatte.

A. Colefax[2]) erinnert unter Hinweis auf obige Arbeit auf eine von Schlösser[3]) gemachte Beobachtung. Schlösser fand, dass Phenyl-Methylfurfuran auf einem Uhrglas in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator gebracht nach 24 Stunden zum grössten Theil flüssig wird. Colefax wiederholte die Schlösser'schen Versuche und bestätigte deren Ergebnisse.

Ueber Phosphorsäureanhydrid und Chlorcalcium wurde keine Veränderung wahrgenommen; auch nicht in einer Atmosphäre von Schwefeldioxyd, sowie über mit Schwefelsäure versetztem Kaliumnitrit. Es konnte somit die Veränderung des Körpers beim Aufbewahren über Schwefelsäure nicht auf flüchtige Verunreinigungen derselben zurückgeführt werden, vielmehr deutet die Erscheinung darauf hin, dass in der That eine, wenn auch geringe, Verdampfung der Schwefelsäure stattfindet. Die Versuche wurden bei gewöhnlichem Druck ausgeführt.

Zur Vermeidung einer zu stürmischen Sauerstoffentwicklung bei der Bereitung dieses Gases aus chlorsaurem Kali und Braunstein

---

1) Chem. News **63**, 151.
2) Chem. News **63**, 179.
3) Liebig's Annalen **250**, 223.

empfiehlt Landolt[1]) einen Zusatz von Chlorkalium, zum Beispiel in Gestalt der Rückstände der früheren Sauerstoffbereitung. Die constante Entwicklung bedarf in diesem Fall keiner weiteren Aufsicht.

Zur Prüfung der Salzsäure auf freies Chlor empfiehlt Kupfferschläger[2]) die Säure mit metallischem Kupfer in Berührung zu bringen, nach einiger Zeit fast zu neutralisiren und mit Ammoniak, besser mit Ferrocyankalium, auf gelöstes Kupfer zu prüfen. Chlorfreie Salzsäure löst Kupfer erst bei 200 ° C.

Durch Behandlung der Salzsäure mit Phosphor und nachfolgende Prüfung mit molybdänsaurem Ammon lässt sich Chlor ebenfalls nachweisen, doch ist die erste Methode viel zuverlässiger und exacter als die letztere.

Ueber die Aufbewahrung von Schwefelwasserstoffwasser hat A. Schneider[3]) Versuche angestellt, welche die bekannte Thatsache bestätigen, dass Abschluss von Licht und hermetischer Verschluss der Flaschen wesentliche Erfordernisse sind, um das Reagens längere Zeit wirksam zu erhalten. Der Verfasser empfiehlt am meisten schwarze Glasflaschen mit Glasstöpsel, welche mit Vaselin nicht nur eingefettet, sondern dick eingeschmiert sind. Den Einfluss der Luft bei Abschluss des Lichtes hält Schneider für wenig schädlich, wenn nur die Verdunstung des Schwefelwasserstoffs vermieden wird.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Zur Elektrolyse. Nach Thomas Moore[4]) lässt sich eine Reihe von Metallen auf elektrolytischem Wege bestimmen, indem man dieselben bei Gegenwart von Phosphorsäure abscheidet; die Phosphorsäurelösung bereitet der Verfasser durch Auflösen von glasiger Phosphorsäure[5]).

---

1) Berg- u. Hüttenm. Zeitung **49**, 428.
2) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **2**, 134.
3) Pharm. Centralhalle [N. F.] **9**, 118.
4) Chem. News **53**, 209.
5) Acidum phosphoricum glaciale.

Zur Bestimmung des Eisens versetzt man die deutlich saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid mit einer 15 procentigen Lösung von glasiger Phosphorsäure bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Farbe. Ist nur wenig freie Säure vorhanden, so bildet sich hierbei ein weisser, gelatinöser Niederschlag. Man fügt nun einen grossen Ueberschuss von kohlensaurem Ammon hinzu und erhält in gelinder Wärme, bis eine vollständig klare Lösung erzielt ist. Aus der auf 70 ° C. erwärmten Lösung lässt sich das Eisen durch Elektrolyse unter Anwendung einer Stromstärke von 1200 *cc* Knallgas in der Stunde rasch und vollständig fällen. Es scheiden sich bei der angeführten Stromstärke etwa 0,75 *g* Eisen in der Stunde ab. Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich am besten durch Prüfung eines Theils der Lösung mit Schwefelammonium, da Rhodankalium bei Gegenwart von Phosphorsäure nicht anwendbar ist.

Lösungen von Aluminium, Chrom und Mangan ergeben bei obiger Behandlung gleichfalls klare Flüssigkeiten, jedoch keine Abscheidungen.

Kobalt und Nickel lassen sich bei gleicher Behandlung sowohl aus heisser, als auch aus kalter Lösung abscheiden.

Eine Lösung von Zink, in der gleichen Weise behandelt, ergibt eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich das Metall bei Anwendung einer Stromstärke von 100 bis 300 *cc* Knallgas in der Stunde in glänzendem, festem Zustande niederschlagen lässt. Das abgeschiedene Zink kann gewaschen und getrocknet werden, ohne dass eine Oxydation desselben zu befürchten ist. Wird eine Zinklösung mit phosphorsaurem Natron gefällt und, nach dem Lösen des Niederschlags mittelst Cyankaliums, mit überschüssigem kohlensaurem Ammon versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich das Metall durch Elektrolyse bei 80 ° C. besonders rasch und vollständig abscheiden lässt. Zur Anwendung kommt hierbei eine Stromstärke von 1000 *cc* Knallgas in der Stunde. Das Zink wird am besten auf einer mit Silber plattirten Elektrode abgeschieden, da sich das auf Platin niedergeschlagene Zink selbst in heissen, concentrirten Säuren nur schwierig wieder löst.

Behandelt man eine Lösung, welche zugleich Eisen, Kobalt, Nickel und Zink enthält, mit Phosphorsäure und kohlensaurem Ammon und unterwirft der Elektrolyse, so scheiden sich sämmtliche Metalle voll-

ständig ab. Etwa vorhandenes Chrom wird in lösliches Chromat übergeführt, während Mangan theilweise am entgegengesetzten Pol als Oxyd abgeschieden wird. Aluminium bleibt unverändert.

Bei der Abscheidung des Wismuths muss die Lösung mit einer genügenden Menge von Weinsteinsäure versetzt werden, damit die Bildung basischer Salze verhindert wird. Nachdem man hierauf der Lösung Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt hat, gibt man einen beträchtlichen Ueberschuss von Phosphorsäure zu. Die so bereitete, stark saure Lösung wird zunächst der Einwirkung eines schwachen Stromes, 20 bis 30 *cc* Knallgas in der Stunde, ausgesetzt; bei fortschreitender Abscheidung wird alsdann der Strom bedeutend verstärkt bis zu 450 *cc* Knallgas. Das Wismuth scheidet sich anfangs in losem, pulverigem Zustande ab, nimmt jedoch nach und nach metallischen Glanz an und wird fest.

Zinn scheidet sich in Gegenwart von Phosphorsäure sowohl aus saurer, als auch aus alkalischer Lösung ab.

Nach diesem Vorgange von Moore hat sich Edgar F. Smith[1]) mit der elektrolytischen Abscheidung der Metalle in Gegenwart von normaler Phosphorsäure beschäftigt und zur Bestimmung und Trennung verschiedener Metalle folgende Methoden vorgeschlagen. Von den elektrolytischen Methoden, welche A. Brand[2]) empfohlen hat, unterscheiden sich diejenigen von Smith dadurch, dass ersterer bei der Elektrolyse die pyrophosphorsauren Doppelsalze in saurer und alkalischer Lösung verwendet, während Smith die Lösung der Phosphate in normaler Phosphorsäure benutzt. Nach Smith fällt man die Lösung des Metalls mit überschüssigem phosphorsaurem Natron (Na_2HPO_4), löst den entstandenen Niederschlag in einer abgemessenen Menge Phosphorsäure und unterwirft der Elektrolyse unter Anwendung eines Stromes von bestimmter Stärke.

Nicht anwendbar ist die Methode auf Lösungen von Quecksilber, da durch die Elektrolyse in der Auflösung des phosphorsauren Quecksilberoxyds in Phosphorsäure schwer lösliches phosphorsaures Quecksilberoxydul gebildet wird und das Quecksilber sich in Folge dessen nicht in reinem Zustande abscheidet. Ebenso ist die Anwendung der Methode

---

[1]) American chemical Journal **12**, 329; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **28**, 581.

nach Smith bei Blei- und Wismuthsalzen wegen der Schwerlöslichkeit der Phosphate ausgeschlossen.

Die von Smith benutzte Lösung von phosphorsaurem Natron (Na_2HPO_4) hatte ein specifisches Gewicht von 1,0358 und die angewandte Phosphorsäure ein specifisches Gewicht von 1,347.

Eine Lösung, welche etwa 0,1 *g* Kupfer als Sulfat enthielt, wurde mit 10 *cc* der Lösung von phosphorsaurem Natron und 3,5 *cc* Phosphorsäure versetzt. Zum Lösen des Niederschlages wurden weitere 0,5 *cc* Phosphorsäure zugefügt. Nachdem die Lösung auf 125 *cc* verdünnt worden war, wurde der Einwirkung des Stromes, welcher in der Minute 0,15 *cc* Knallgas lieferte, über Nacht ausgesetzt. Das Kupfer schied sich vollständig und mit schön rother Farbe ab, ohne jedoch deu Metallglanz zu zeigen, welcher bei der Abscheidung aus salpetersaurer Lösung bemerkbar ist. Gleich günstige Resultate ergaben sich bei Anwendung einer Stromstärke von 0,5 *cc* Knallgas in der Minute.

Die oben geschilderte Abscheidung des Kupfers empfiehlt sich zur Trennung desselben von nachstehenden Metallen, da sich diese unter den angegebenen Bedingungen, bei Einwirkung eines schwachen Stromes, nicht abscheiden.

In den mitgetheilten Versuchen kamen bei der Trennung des Kupfers von den anderen Metallen immer etwa 0,1 *g* Kupfer zur Anwendung.

Zur Trennung des Kupfers vom Eisen wurde die Lösung, welche neben Kupfer 0,17 *g* Eisen enthielt, mit 30 *cc* phosphorsaurem Natron und 4,5 *cc* Phosphorsäure versetzt und auf 125 *cc* mit Wasser verdünnt. Der angewandte Strom lieferte in der Minute 0,6 *cc* Knallgas.

Eine Lösung von Kupfer und Aluminium (0,1 *g*) wurde mit 20 *cc* phosphorsaurem Natron und 3 *cc* Phosphorsäure versetzt und auf 100 *cc* verdünnt. Angewandte Stromstärke 0,3 *cc* Knallgas in der Minute.

Eine Lösung von Kupfer und Chrom wurde mit 20 *cc* phosphorsaurem Natron und 3 *cc* Phosphorsäure versetzt. Verdünnung und Stromstärke waren dieselben wie bei der Trennung des Kupfers vom Aluminium. Das Chrom wurde hierbei zu Chromsäure oxydirt.

Bei der Trennung des Kupfers vom Zink (0,15 *g*) war die Menge des phosphorsauren Natrons und der freien Phosphorsäure, ebenso die Verdünnung, dieselbe, wie bei der Trennung des Kupfers vom Aluminium und Chrom. Angewandte Stromstärke 0,15 *cc* Knallgas in der Minute.

Die Trennung des **Kupfers** vom **Kobalt** (etwa 0,1 *g*) und vom **Nickel** (0,11 *g*) wurde unter ähnlichen Bedingungen bewirkt wie diejenige vom Zink, die Stromstärke jedoch bis zu 0,22 *cc* Knallgas in der Minute gesteigert.

Bei sämmtlichen Versuchen schied sich das Kupfer rasch uud vollständig aus der kalten Lösung ab; dasselbe wurde mit kaltem und heissem Wasser gewaschen, ohne weitere Anwendung von Alkohol und Aether. Das Trocknen erfolgte auf einer warmen Eisenplatte. Die Entfernung der Pole von einander betrug etwa 2 *cm*.

Zur Bestimmung des **Cadmiums** wurde eine Cadmiumsulfatlösung (etwa 0,18 *g*) mit überschüssigem phosphorsaurem Natron gefällt, der Niederschlag in 1,5 *cc* Phosphorsäure gelöst und die Lösung auf 100 *cc* verdünnt. Der angewandte Strom lieferte 0,6 *cc* Knallgas in der Minute. Bei weiteren Versuchen wurde die Stromstärke auf 0,4 *cc* Knallgas in der Minute vermindert. Das Cadmium schied sich hierbei vollständig, jedoch zuweilen in etwas schwammigem Zustande ab, in welchem Falle dann die Resultate leicht etwas zu hoch waren. Die Abscheidung erfolgt nicht so rasch wie bei dem Kupfer. Rathsam ist es, gegen Ende des Versuches den Strom etwas zu verstärken und denselben nicht eher zu unterbrechen, bis man die saure Lösung entfernt hat. Das Waschen und Trocknen des Cadmiums geschieht wie bei dem Kupfer.

Zur Trennung des **Cadmiums** (0,18 *g*) vom **Zink** (0,15 *g*) wurde die Lösung beider Metalle mit 40 *cc* phosphorsaurem Natron und 3 *cc* Phosphorsäure versetzt, auf 125 *cc* verdünnt und während zwölf Stunden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher in der Minute 0,35 *cc* Knallgas lieferte. Hierbei sowohl, als auch unter etwas abgeänderten Bedingungen, ergaben sich günstige Resultate. Etwa eine Stunde vor Beendigung des Versuches musste jedoch stets der Strom verstärkt werden.

Unter gleichen Bedingungen gelang die Trennung des **Cadmiums** vom **Nickel**, vom **Eisen**, vom **Chrom** und vom **Aluminium**.

Während die Trennung des Kupfers von den angeführten Metallen ohne Schwierigkeit ausführbar ist, verlangt die Trennung des Cadmiums ein genaues Einhalten der angegebenen Bedingungen. Das Cadmium scheidet sich aus Lösungen, welche freie Phosphorsäure enthalten, leicht in schwammigem Zustande ab; es müssen daher concentrirte Lösungen vermieden werden, und die Pole der Batterie dürfen sich einander nicht

zu sehr nähern. Der Verfasser hält eine Entfernung beider Pole von einander von etwa 3 *cm* und eine Verdünnung der Lösung auf 100 bis 150 *cc* für vortheilhaft.

In ähnlicher Weise ist eine Trennung des Kupfers vom Cadmium in Gegenwart freier Phosphorsäure möglich. Etwa 0,24 *g* Kupfer uud etwa 0,18 *g* Cadmium, beide als Sulfate, wurden mit 20 *cc* phosphorsaurem Natron und 10 *cc* Phosphorsäure versetzt und auf 125 *cc* verdünnt; diese Lösung wurde während zwölf Stunden der Einwirkung eines Stromes ausgesetzt, welcher in der Minute 0,1 *cc* Knallgas lieferte. In einem weiteren Versuche wurde der Strom bis auf 0,2 *cc* Knallgas in der Minute verstärkt. Bei der doppelten Menge Kupfer dauerte unter sonst gleichen Bedingungen die Einwirkung des Stromes über Nacht. Bei sämmtlichen Versuchen schied sich das Kupfer frei von Cadmium ab, und in der Lösung war kein Kupfer mehr nachweisbar.

Aus einer Lösung von phosphorsaurem Silber in Phosphorsäure schied bereits der schwächste Strom das Metall ab, jedoch in einem so schwammigen Zustande, dass sich eine quantitative Bestimmung nicht ausführen liess. Dagegen kann man zu einer elektrolytischen Bestimmung des Silbers eine Lösung des Phosphats in Ammoniak vortheilhaft benutzen.

Eine Lösung von Mangan scheidet in Gegenwart einer bestimmten Menge freier Phosphorsäure an dem positiven Pole kein Superoxyd ab.

Nach diesem Verhalten gelingt eine Trennung des Kupfers vom Mangan unter den folgenden Bedingungen. Etwa 0,18 *g* Kupfer und 0,15 *g* Mangan, beide als Sulfate, wurden mit 30 *cc* phosphorsaurem Natron und 10 *cc* Phosphorsäure versetzt und auf 120 *cc* verdünnt. Der angewandte Strom lieferte in der Minute 1 *cc*, bei einem zweiten Versuche 1,4 *cc* Knallgas. Das Kupfer schied sich hierbei vollständig ab; eine Abscheidung von Mangandioxyd an dem positiven Pole beginnt erst bei Anwendung eines stärkeren Stromes.

Zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde theilen F. Beilstein und R. Luther[1]) ein neues Verfahren mit, welches gestattet, beide Basen in einfacher Weise zu scheiden und gewichtsanalytisch zu bestimmen. Das Verfahren beruht auf der ungleichen Löslichkeit der basischen Nitrate des Eisenoxyds und der Thonerde in Wasser.

---

[1]) Bulletin de l'académie impériale des sciences de St.-Pétersbourg **13**, **149**; von den Verfassern eingesandt.

Wird eine Lösung von Aluminiumnitrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand andauernd ausgetrocknet, oder auch der trockene Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung neuerdings auf dem Wasserbade verdampft und diese Operation noch mehrmals wiederholt, so entweicht etwa die Hälfte der vorhandenen Salpetersäure, und man erhält ein basisches Aluminiumnitrat. Dasselbe löst sich stets leicht in Wasser. Diese Lösung wird in der Kälte durch Alkalisulfate nicht gefällt. Die wässrige Lösung kann für sich ohne Zersetzung gekocht werden. Kocht man die Lösung aber mit schwefelsaurem Ammoniak, so fällt ein Niederschlag aus, der sich beim Erkalten theilweise wieder löst.

Verdampft man eine wässrige Lösung von Aluminiumnitrat unter Zusatz von salpetersaurem Ammon wiederholt zur Trockne, so wird nach den Versuchen der Verfasser gleichfalls neben salpetersaurem Ammon ein basisches Aluminiumnitrat erhalten.

Bei dem Verdampfen einer Lösung von neutralem salpetersaurem Eisenoxyd auf dem Wasserbade zur Trockne und längerem Erhitzen des Rückstandes, oder bei mehrfachem Verdampfen mit Wasser zur Trockne, entstehen unter Entweichen von Salpetersäure basische Salze von wechselnder Zusammensetzung.

Alle diese basischen Eisenoxydnitrate sind gelbe bis rothe und braune Pulver, die sich theilweise in Wasser zu einer trüben, dunkelrothen Flüssigkeit lösen. Beim Kochen mit Wasser erfolgt die Lösung rascher, doch wird sie dabei trüber. Sie geht trübe durch's Filter und setzt, selbst nach wochenlangem Stehen, nichts ab. Diese Lösungen enthalten das Eisenoxyd in colloidalem Zustande. Wie schon A. Scheurer-Kestner[1]) gezeigt hat, lässt sich in denselben das Eisenoxyd durch gelbes Blutlaugensalz und Rhodankalium nicht nachweisen. Selbst Ammoniak bewirkt nur allmählich eine Fällung; Schwefelammonium scheidet aber sofort Schwefeleisen ab. Durch Kochen dieser Lösung mit Chlorammonium, Chlornatrium, salpetersaurem Kali oder salpetersaurem Ammon lässt sich das gelöste Eisenoxyd nicht abscheiden. Es gelingt dies jedoch sofort, wenn man nur wenige Tropfen einer Sulfatlösung zusetzt. Es eignen sich hierzu schwefelsaures Ammoniak, Glaubersalz und selbst Kupfervitriol. Die Fällung des gelösten Eisenoxyds geschieht durch die Sulfate schon in der Kälte. Hierbei werden nur basische Nitrate gefällt, denn

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 57, 231.

die Niederschläge sind, nach völligem Auswaschen mit Wasser, schwefelsäurefrei. Beim Waschen mit reinem Wasser lösen sich die Niederschläge etwas, in Salzlösungen sind sie aber ganz unlöslich. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure, schwerer in verdünnter Salpetersäure und noch schwerer in verdünnter Schwefelsäure.

Das gleiche Verhalten zeigen auch die basischen Nitrate des Eisens, welche erhalten werden, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammon wiederholt zur Trockne verdampft.

Dieses verschiedene Verhalten von basisch salpetersaurer Thonerde und basisch salpetersaurem Eisenoxyd führte die Verfasser zu der folgenden Trennungsmethode beider Basen.

Man löst die gefällten Oxyde in Salpetersäure, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und lässt den Rückstand so lange auf dem Wasserbade stehen, als noch saure Dämpfe entweichen. Um solche nachzuweisen, hält man ein mit Schnee (oder einer Kältemischung) gefülltes Reagensglas über die Schale und prüft die Reaction des am Reagensglase condensirten Wassers.

Man übergiesst den Schaleninhalt mit heissem Wasser, zerdrückt den festen Rückstand gehörig mit Wasser und spült — falls eine kleine Schale angewendet wurde — das Ganze in ein Becherglas, in welchem man das Gemisch etwa 10 Minuten lang kocht. Dann lässt man erkalten, giesst 2—3 *cc* einer 10procentigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu und filtrirt, nach dem Absetzen, das basische Eisennitrat ab. Da dieses Salz sehr leicht das Filter verstopft, ist es besser, den Niederschlag nicht mit der Wasserluftpumpe abzusaugen, sondern man sammelt ihn auf einem doppelten Filter oder filtrirt ihn durch eine auf einen Platinconus gebrachte Asbestschicht. Man wäscht den Niederschlag — zunächst am besten durch Decantation — mit verdünnter kalter und schliesslich mit heisser Ammoniumnitratlösung aus. Da es nie gelingt, den Niederschlag quantitativ von der Schale abzureiben, so löst man die anhaftenden Theile in verdünnter Salzsäure und fällt mit Ammoniak.

Die zuerst durchfiltrirte Flüssigkeit enthält häufig etwas Eisenoxyd, trotzdem dieselbe vollständig klar und farblos ist. Der Nachweis des Eisens gelingt dann leicht, wenn man das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und mit Rhodankalium versetzt. Die späteren Antheile des Filtrates zeigen jedoch keine Reaction auf Eisen. Man muss daher die zuerst

durchfiltrirte Flüssigkeitsmenge (etwa 100 *cc*) nochmals durch dasselbe Filter giessen und erhält dann stets ein eisenfreies Filtrat.

Auf diese Weise wurden erhalten:

	Al_2O_3 angewandt.	Gefunden.	Fe_2O_3 angewandt.	Gefunden.
1.	0,0994 *g*	0,0999 *g*	0,0774 *g*	0,0772 *g*
2.	0,0994 «	0,0984 «	0,0774 «	0,0790 «
3.	0,0994 «	0,0993 «	0,0774 «	0,0776 «
4.	0,0994 «	0,0960 «	0,0774 «	0,0815 «
5.	0,0199 «	0,0187 «	0,1548 «	0,1556 «
6.	0,1988 «	0,1972 «	0,0155 «	0,0169 «

Die Resultate sind somit befriedigend; dieselben zeigen im Allgemeinen einen geringen Verlust an Thonerde und dem entsprechend einen schwachen Ueberschuss an Eisenoxyd. Es erklärt sich dies vollkommen aus den Eigenschaften des basischen Eisenoxydnitrats. Dieses Salz schliesst etwas Thonerdesalz hartnäckig ein, und es gelingt auch nach längerem Kochen nicht diese Spur Thonerdesalz auszuziehen.

Die nachgewiesene geringe Fehlerquelle lässt sich übrigens gänzlich vermeiden. Es ist dazu nur nöthig den Eisenniederschlag durch Erwärmen in verdünnter Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Wasserbade zu verdunsten, zu trocknen und dann wieder, ganz wie beschrieben, weiter zu behandeln.

Bei so ausgeführter zweimaliger Abscheidung des Eisens wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

Angewandt: 0,0774 *g* Fe_2O_3; gefunden: 0,0775 *g* Fe_2O_3
« 0,0994 *g* Al_2O_3; « im ersten Filtrate 0,0980 *g*
« im zweiten « 0,0011 «
= 0,0991 *g* Al_2O_3.

Angewandt: 0,0155 *g* Fe_2O_3; gefunden: 0,0158 *g* Fe_2O_3
« 0,1988 *g* Al_2O_3; « im ersten Filtrate 0,1973 *g*
« im zweiten « 0,0010 «
= 0,1983 *g* Al_2O_3.

Die erhaltenen Resultate lassen demnach an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Dabei ist es, wie man sieht, völlig gleichgültig, ob das Eisenoxyd oder die Thonerde im Ueberschuss vorhanden ist.

Um womöglich diese doppelte Fällung zu umgehen, versuchten die Verfasser eine vollkommenere Trennung der basischen Nitrate dadurch

zu ermöglichen, dass sie die Lösung unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak verdunsteten. Hierbei wurde die Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd und salpetersaurer Thonerde mit 5 *cc* einer 20 procentigen Lösung von salpetersaurem Ammon versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser übergossen, dann nochmals abgedunstet und hierauf so lange erwärmt, als noch saure Dämpfe entwichen.

Die erhaltenen Resultate waren jedoch weniger genau als bei doppelter Fällung des Eisens, indem die Menge des Eisenoxyds meist etwas zu niedrig gefunden wurde. Diese Erscheinung musste dem Umstande zugeschrieben werden, dass das salpetersaure Ammoniak durch das Abdampfen und Erhitzen etwas Ammoniak verliert und die frei werdende Salpetersäure etwas von dem basischen Eisennitrat auflöst. Die Verfasser schlagen daher vor, anstatt des salpetersauren Ammons ein beständiges Nitrat zu verwenden und die Lösung von Aluminium- und Eisennitrat unter Zusatz von 5 *cc* einer 20 procentigen Lösung von Kalisalpeter wiederholt zu verdampfen. Den eingetrockneten Rückstand übergiesst man mit Wasser und erwärmt, wobei eine fast klare, mehr oder weniger dunkelroth gefärbte Lösung erhalten wird. Die Fällung des gelösten Eisennitrats wird nun nicht durch schwefelsaures Ammon, sondern durch eine gesättigte Glaubersalzlösung bewirkt, von welcher man 15 bis 20 Tropfen zufügt. Der erhaltene Eisenniederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salpeterlösung ausgewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder niedergeschlagen.

Die so abgeänderte Methode führte zu den folgenden Ergebnissen:

Angewandt.	Gefunden.
0,1091 *g* Al_2O_3	0,1090 *g* Al_2O_3
0,1080 *g* Fe_2O_3	0,1079 *g* Fe_2O_3
0,1091 *g* Al_2O_3	0,1092 *g* Al_2O_3
0,0217 *g* Fe_2O_3	0.0214 *g* Fe_2O_3

In dieser Weise gelingt es also, durch nur einmalige Fällung eine völlig genaue Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde zu erreichen.

Die Verfasser haben die beschriebene Methode bei der Analyse eines Bauxits in Anwendung gebracht. Es wurden etwa 0,6 *g* Bauxit mit der 6 fachen Menge kohlensauren Natron-Kalis geschmolzen, die Schmelze mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht

und der Rückstand noch zweimal mit Wasser verdampft. Dann wurde der Schaleninhalt mit Wasser gekocht und die abgekühlte Lösung mit einigen Cubikcentimetern Ammoniumsulfatlösung gefällt. Der Niederschlag von basischem Eisenoxydnitrat wurde mit salpetersaurem Ammoniak gewaschen und, weil er möglicherweise Kali enthalten konnte, nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt.

Es wurden hierbei erhalten 60,34 % Thonerde und 20,63 % Eisenoxyd, während der Bauxit in gewohnter Weise analysirt, also Eisenoxyd und Thonerde zusammen bestimmt und das Eisenoxyd volumetrisch ermittelt, 60,78 % Thonerde und 20,39 % Eisenoxyd ergab.

Bei der Analyse von käuflichem Ferroaluminium löste man etwa 0,11 *g* desselben in Salpetersäure und verfuhr wie bei der Bauxitanalyse. Erhalten wurden 83,52 % Eisen und 10,75 % Aluminium; durch Wägung der Summe von Eisenoxyd und Thonerde und volumetrische Bestimmung des Eisenoxyds ergaben sich 83,72 % Eisen und 10,82 % Aluminium.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen von organischen Säuren, respective von Salzen derselben, hat Daniel Berthelot[1]) in weiterer Ausführung seiner bereits besprochenen früheren Arbeiten[2]) über diesen Gegenstand eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Wir müssen uns darauf beschränken, auf diese namentlich auch theoretisch wichtige Arbeit hinzuweisen und können ebenso die Auseinandersetzungen zwischen dem Verfasser[3]) und Ostwald[4]) über die Priorität der Bearbeitung dieser Fragen hier nur erwähnen. Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht verfehlen auf die Arbeiten Ostwald's[5]) und seines Schülers Walden[6]) über diesen Gegenstand aufmerksam zu machen.

---

1) Annales de Chimie et de Physique (6. série) **23**, 5.
2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 627.
3) Comptes rendus **112**, 230 u. 390.
4) Comptes rendes **112**, 229 u. 388.
5) Zeitschrift f. physikalische Chemie **1**, 105 u. **2**, 401.
6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1820.

Die zum Nachweis von Phloroglucin von Weselsky angegebene Reaction ist von Cazeneuve und Hugounenq[1]) studirt worden. Die Verfasser fanden, dass die beim Behandeln mit salpetersaurem Kali und salpetersaurem Anilin durch Phloroglucin hervorgerufene Färbung nicht bloss diesem eigenthümlich ist, sondern auch mit anderen Phenolen, wie Carbolsäure, Resorcin, Orcin, α- und β-Naphtol, in ganz ähnlicher Weise eintritt[2]).

Cazeneuve und Hugounenq haben die Weselsky'sche Reaction ausgeführt, indem sie bei einer Temperatur von 20° C. Lösungen von salpetersaurem Anilin (13,6 *g* im Liter) und salpetersaurem Kali (8,5 *g* im Liter) auf wässerige Lösungen (1:2000) obiger Phenole einwirken liessen; sie erhielten folgende Resultate[3]).

	Phenol-lösungen	Salpetersaures Anilin	Salpetersaures Kali	Wasser	Phenol	Resorcin	Orcin	Phloroglucin	Naphtol		Dauer der Einwirkung
									α	β	
I.	10 *cc*	1 *cc*	1 *cc*	—	gelb	orange-gelb	orange	orange	roth	rosa	3 Stunden
II.	1 *cc*	1 *cc*	1 *cc*	—	gelb	orange-gelb	orange-gelb	roth	roth	orange	
III.	1 Tropfen	1 *cc*	1 *cc*	—	gelb	orange	orange-roth	roth	roth	orange	
IV.	1 Tropfen	1 *cc*	1 *cc*	10 *cc*	gelb	gelb	gelb	gelb-roth	roth	gelb	
V.	1 *cc*	10 *cc*	10 *cc*	—	gelb	orange	roth	roth	roth	orange	

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Farbenunterschiede der mittelst der Weselsky'schen Reaction erhaltenen Niederschläge für die einzelnen Phenole so wenig von einander verschieden, dass diese Reaction nicht als charakteristisch für Phloroglucin gelten kann. Mittelst dieser Reaction würden sich eher die beiden Naphtole von einander unterscheiden lassen als Phloroglucin von Orcin, respective von α-Naphtol.

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris **49**, 339.

2) Vergl. hierzu auch die Angaben von Nickel (diese Zeitschrift **28**, 248).

3) Die Farbenbezeichnung entspricht bei I, II, III und V den erhaltenen Niederschlägen; bei IV wurden nur Färbungen erhalten.

Da die Reaction schon bei reinen Phenolen kaum eine Unterscheidung des Phloroglucins von den anderen genannten Körpern gestattet, so ist dieselbe bei verunreinigten Präparaten noch viel weniger zur Identificirung des Phloroglucins geeignet, zumal die hierbei in Frage kommenden Verunreinigungen meist ebenfalls Phenole sind.

Als Reagens auf Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe bedient sich A. Béhal[1]) einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Der Verfasser hat bei seinen Untersuchungen gefunden, dass bei der üblichen Anwendung von ammoniakalischer Kupferchlorür-, respective Silbernitratlösung zum Auffangen von Acetylenen häufig nicht unbeträchtliche Mengen der Gase unabsorbirt bleiben. In der alkoholischen Silbernitratlösung dagegen hat er ein bedeutend besser wirkendes Agens gefunden. Die Silberlösung wird erhalten durch Sättigen von 95procentigem Alkohol mit Silbernitrat.

Beim Durchleiten von Acetylenen durch alkoholisches Silbernitrat erhält man Niederschläge von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-3} Ag, Ag NO_3$. Beim Oenanthylen konnte Verfasser direct diese Formel durch die Analyse bestätigen. Die Silber-Acetylene sind häufig schön krystallinische Verbindungen; sie sind scheinbar beständiger als die mit ammoniakalischer Silberlösung erhaltenen und sind, wie schon angegeben, von anderer Zusammensetzung. Sie sind etwas löslich in überschüssigem alkoholischem Silbernitrat, weshalb es sich empfiehlt, zur Ausfällung der Acetylene nur einen geringen Ueberschuss des Reagens anzuwenden. Hat sich jedoch schon etwas von der Verbindung in der überschüssigen alkoholischen Silberlösung aufgelöst, so genügt ein Wasserzusatz um wieder die Silber-Acetylene auszufällen. In Ammoniak sind die einmal gebildeten Niederschläge, besonders die schon lange gefällten, sehr schwer löslich. Dagegen erzeugen Acetylene in ammoniakalischen Lösungen von alkoholischem Silbernitrat keine Fällungen.

Das Vorhandensein von Salpetersäure in den Niederschlägen bezeugt das Entstehen von rothbraunen Dämpfen beim Erhitzen derselben unter Zufügen von Salzsäure. Beim Schlag detoniren die Niederschläge nicht, dagegen unter dem Einfluss der Wärme. Beim Trocknen bei 100° C. schwärzen sie sich und man erhält stickstoffhaltige Silberacetylene von noch unbekannter Zusammensetzung.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris **49**, 335.

Aehnliche Versuche, die der Verfasser mit alkylsubstituirten Acetylenen anstellte, ergaben kein analoges Verhalten derselben.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur elementaranalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Ueber die Anwendbarkeit des Quecksilberoxyds bei der Elementaranalyse macht J. Kjeldahl[1]) Mittheilungen. Schon Al. Mitscherlich[2]) hat im Jahre 1876 die Benutzung des Quecksilberoxyds bei der Elementaranalyse empfohlen, um eine directe Bestimmung des Sauerstoffs der organischen Substanzen zu ermöglichen. Diese Methode hat sich, wohl in Folge der nicht ganz einfachen Operation der Aufsammlung des reducirten Quecksilbers bei der Sauerstoffbestimmung, nicht allgemein eingebürgert, doch liegt, wie der Verfasser ausführt, der Gedanke nahe sich, unter Verzicht auf die Sauerstoffbestimmung, des Quecksilberoxyds bei der Verbrennung organischer Substanzen in der üblichen Weise an Stelle des Kupferoxyds zu bedienen[3]).

Das Quecksilberoxyd ist hierfür um so mehr geeignet, als es im Stande ist, bei einer Temperatur von 300—400° alle organischen Verbindungen zu oxydiren. Ein weiterer Vorzug gegenüber dem Kupferoxyd ist, dass das Quecksilberoxyd nur sehr wenig hygroskopisch ist.

Ein Hauptübelstand bei der Anwendung des Quecksilberoxyds liegt darin, dass es schon bei 100° C. in sehr merkbarer Weise flüchtig ist. Diese Flüchtigkeit wird noch bedeutend gesteigert durch die Gegenwart von Wasserdampf. Bei der Verbrennung in der üblichen Weise ohne jegliche Vorsichtsmaassregel kann daher Quecksilber auch in die vorgelegte Chlorcalciumröhre überdestilliren, was die Bestimmung des übergegangenen Wassers sehr erschweren würde. Diesem Uebelstande kann abgeholfen werden, indem man in das vordere Ende der Verbrennungsröhre eine 10—15 *cm* lange Schicht von Zinnspänen bringt, oder in noch viel vollkommenerer Weise, durch Evacuiren des ganzen Verbrennungsapparates, wodurch man den Wasserdampf bei gewöhnlicher oder nur etwas höherer Temperatur in das vorgelegte Chlorcalciumrohr überführen kann. Das

[1]) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet tredie Bind S. 98.

[2]) Diese Zeitschrift **15**, 371.

[3]) Kjeldahl erinnert daran, dass schon Lavoisier das Quecksilberoxyd zur Elementaranalyse benutzte.

Quecksilber ist nämlich im Verhältniss zu Wasser bei niedrigerer Temperatur bedeutend weniger flüchtig als bei 100°. Während sich zum Beispiel bei 20° C. die Tensionen des Wasserdampfes und des Quecksilbers, wie 1:13600 verhalten, ist bei 100° das Verhältniss 1:2600.

Das körnige Quecksilberoxyd stellte der Verfasser nach den Angaben von Mitscherlich dar.

Die Verbrennung wird in der üblichen Weise, und zwar bei nichtflüchtigen Körpern im Sauerstoffstrome, bei flüchtigen im Luftstrome, der nur zu Ende der Verbrennung auf kurze Zeit durch einen Sauerstoffstrom ersetzt wird, vollzogen. Die von Wasser und Kohlensäure befreite Luft tritt in das hintere Ende der Verbrennungsröhre ein und passirt ein kleines, waschflaschenartig eingerichtetes Glasröhrchen, das einige Tropfen Quecksilber enthält und mit einem Glashahn versehen ist. Diese Vorrichtung, die unter Anderen namentlich J. Löwe[1]) empfohlen hat, ist nach Angabe des Verfassers durchaus nothwendig, um zu verhindern, dass ein Theil der entwickelten Gase sich im entgegengesetzten Sinne bewegt und so in die Trockenapparate für Luft, respective Sauerstoff, gelangt, da das Durchleiten des schwachen Luftstromes allein bei starker Gasentwicklung keine genügende Sicherheit gegen diesen Uebelstand gewährt. Die ganze Verbrennungsröhre ist 90—100 *cm* lang und vorne zu einer Spitze ausgezogen. Das vordere Ende des Rohres enthält eine 10—20 *cm* lange Spirale von Eisendraht, dann folgt ein Asbestpfropf und hinter diesem eine 50 *cm* lange Schicht von granulirtem Quecksilberoxyd. Die Eisendrahtspirale und der Asbeststopfen dienen dazu, das Quecksilberoxyd auch beim Evacuiren an seiner Stelle zu halten. Der hintere leere Raum der Röhre dient zur Aufnahme des die Substanz enthaltenden Porzellanschiffchens[2]).

Das vordere Ende der Röhre ist mit einem gewöhnlichen Luftbade umgeben und wird auf circa 30° C. erhitzt. Die ausgezogene Spitze steht in Verbindung mit den Absorptionsapparaten und mittelst eines Dreiweghahns aus Glas mit der Luftpumpe. Vor Beginn der Verbrennung schliesst man den hinteren Glashahn, erhitzt das Quecksilberoxyd auf etwa 400° C. und evacuirt mittelst der Pumpe bis das Manometer nur noch einen Druck entsprechend 30 *mm* Quecksilberhöhe zeigt. Man

---

[1]) Diese Zeitschrift 11, 407.

[2]) Ein Platinschiffchen ist nicht anwendbar, da es zu sehr von dem Quecksilber angegriffen würde.



stellt dann die Verbindung mit der Luftpumpe ab, öffnet den hinteren Glashahn und leitet einen schwachen Luftstrom durch das Rohr. Alsdann verbindet man die gewogenen Absorptionsapparate sowohl mit der Verbrennungsröhre als auch der Luftpumpe, schiebt das Porzellanschiffchen mit der gewogenen Substanz in das hintere Ende der Röhre, stopft dahinter einen frisch ausgeglühten Asbeststopfen und verbindet die Röhre rasch mit dem Luftgasometer. Die Verbrennung vollzieht sich alsdann ziemlich rasch in der gewöhnlichen Weise. Ist die Verbrennung beendet, so stellt man das Rohr vertical, wodurch das gebildete Quecksilber in den ausgezogenen Theil fliesst und dann entfernt werden kann. Ist die Schicht des Quecksilberoxyds nur noch 35 *cm* lang, so fügt man vom hinteren Ende her wieder so viel zu, dass die Schicht 50 *cm* lang wird.

Die von dem Verfasser angeführten Beleganalysen zeigen befriedigende Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werthen.

Für die Analyse stickstoffhaltiger Substanzen mit Quecksilberoxyd ist die Anwendung einer Kupfer-, respective Silberspirale nicht geeignet, da diese eine stärkere Erhitzung des vorderen Theiles der Röhre erfordern.

Von den Substanzen, die für die Absorption der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bei niederen Temperaturen empfohlen worden sind, eignet sich nach Angaben des Verfassers das von Perkin[1]) vorgeschlagene Gemenge von Braunstein und Kaliumchromat noch besser als das Bleisuperoxyd.

Analyse nstickstoffhaltiger Substanzen, mittelst Quecksilberoxyds unter Anwendung dieser Modification ausgeführt, fielen ziemlich befriedigend aus.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure, wie sie von Brunner, sowie von Cross und Bevan[2]) vorgeschlagen und in letzter Zeit wieder von Messinger[3]) empfohlen ist, hat J. Kjeldahl ebenfalls geprüft. Auch er konnte in Uebereinstimmung mit Cross und Bevan nicht wie Messinger eine vollständige Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlensäure erzielen[4]). Um nun eine vollständige Oxydation zu erreichen, leitete der Verfasser das entstandene Gasgemenge

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 273.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 91 und **29**, 80.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 605.

[4]) Vergl. hierzu auch die Abhandlung von J. Widmer, diese Zeitschrift **29**, 160.

über eine erhitzte Schicht von Quecksilberoxyd und erhielt so recht übereinstimmende Resultate.

Messinger[1]) hat in einer späteren Abhandlung auch obigem Uebelstande Rechnung getragen und (wie Widmer) empfohlen, das Gasgemenge zur vollständigen Oxydation über glühendes Kupferoxyd zu leiten.

Kjeldahl glaubt zur Oxydation des kleinen Quantums von Kohlenoxyd das Quecksilberoxyd besonders empfehlen zu sollen. Er verwendet es, indem er im übrigen ziemlich so wie Messinger verfährt, in der Weise, dass er zwischen den Hauptreactionskolben und die Absorptionsapparate ein 16 *cm* langes U förmiges Rohr mit körnigem Quecksilberoxyd einfügt, welches in einem Luftbade durch einen einzigen Bunsen'schen Brenner auf 3—500° erhitzt wird.

Da das Quecksilberoxyd hier nur die Oxydation zu vollenden hat, so kann es lange Zeit benutzt werden, ehe das Rohr neu beschickt werden muss.

Kjeldahl empfiehlt für solche Fälle, in denen nur der Kohlenstoff bestimmt werden soll, die Verbrennung auf nassem Wege, welche nur relativ geringe Uebung und wenig Ueberwachung erfordert, sehr. Als weitere Vortheile hebt er noch den geringen Gasverbrauch und die Möglichkeit, auch Stickstoff enthaltende Körper ohne besondere Vorsichtsmaassregeln verbrennen zu können, hervor.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die Löslichkeitsverhältnisse des sauren weinsteinsauren Kalis hat Ch. Blarez[2]) von neuem untersucht.

In Bezug auf die Löslichkeit in reinem Wasser hat der Verfasser die Angaben anderer Autoren bestätigen können. Nur bei den 100° C. benachbarten Temperaturen fand er einige Abweichungen.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Weinsteins von der Temperatur lässt sich nach den Versuchen von Blarez durch die Formel

$$O_t = 0,351 + 0,00151\,t + 0,00055\,t^2$$

ausdrücken. In derselben bedeutet t die Temperatur, O_t die bei dieser Temperatur in 100 *g* Wasser lösliche Menge von saurem weinsaurem Kali. Für die Praxis genügt auch die Formel

$$O_t = 0,369 + 0,000569\,t^2.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2756.

[2]) Comptes rendus **112**, 434.

Die Gegenwart von Chlorkalium vermindert bekanntlich das Lösungsvermögen des Wassers für Weinstein.

Ist die Menge des zugefügten Chlorkaliums nur eine geringe, so lässt sich constatiren, dass fast jeder Gewichtstheil Chlorkalium einen Gewichtstheil Weinstein unlöslich macht, so dass die obige Formel übergeht in $O_t = 0,369 + 0,000569\ t^2$ — Gewicht von KCl.

Die Grenze der Gültigkeit dieser Formel ist etwa dann erreicht, wenn die Menge des gelösten Weinsteins gleich der des zugefügten Chlorkaliums ist.

Ist dagegen die Menge des Chlorkaliums im Verhältniss zum Weinstein eine bedeutend grössere, so ergibt sich nach dem Verfasser die Menge des in 100 *g* Wasser gelösten Weinsteins nach der Formel:

$$O_t = \frac{0,0489 + 0,000005216\ t^3}{\sqrt{K}},$$

in welcher K die Anzahl von Grammen Chlorkalium angibt.

Eine Lösung, in der Weinstein bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unlöslich ist, wird erhalten durch Mischen von

	100	Gewichtstheilen	Alkohol von 90%
	900	« «	Wasser
	4	« «	neutralen Kaliumsulfates
und	2	« «	Weinsteinsäure.

Ersetzt man das neutrale Kaliumsulfat durch das saure Salz, so löst sich der Weinstein etwas auf.

Ueber das Drehungsvermögen des in Oelen gelösten Kamphers macht P. Chabot[1]) Mittheilungen. Er untersuchte Lösungen von bekanntem Gehalt an Campher in Olivenöl, Mandelöl und Samenöl[2]). Die Rotationsfähigkeit war proportional dem Gehalt an Kampher. Bezeichnet p den Procentgehalt an Kampher und α die für Natriumlicht erhaltene Drehung (die Dicke der polarisirenden Schicht war 200 *mm*) so ist bei

Olivenöl $\alpha = 10' + p\ 1^0,1$
Mandelöl $\alpha = p$
Samenöl $\alpha = 36' + p$.

Mittelst dieser Beziehungen liess sich auch der Gehalt der mit Kampher gesättigten Oele bestimmen. Verfasser fand, dass

gesättigtes Olivenöl 26,983% Kampher enthält,
« « Mandelöl 28,53% « «
« « Samenöl 28,80% « «

1) Comptes rendus **111**, 231.
2) Im französischen Original huile de graines.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols schlägt L. Carré[1]) ein colorimetrisches Verfahren vor. Dasselbe beruht auf der Ueberführung des Phenols in Pikrinsäure durch Salpetersäure und auf der Bestimmung der Farbenintensität der erhaltenen Lösungen von Pikrinsäure, respective von pikrinsauren Alkalien.

Man stellt sich eine Lösung von 10 *g* reinem Phenol in 1000 *cc* dar. Durch Verdünnen von aliquoten Theilen dieser Lösung erhält man Normalflüssigkeiten, die im Liter 5, 4, 3, 2, 1, 0,80, 0,60, 0,40, 0,20, 0.10 *g* Phenol enthalten. Man erhitzt nun je 25 *cc* obiger Normallösungen in kleinen Kölbchen unter Zusatz von 5 *cc* Salpetersäure 1—2 Stunden lang auf demselben Wasserbade. In derselben Weise behandelt man gleichzeitig 25 *cc* einer zu untersuchenden Phenollösung, unter Zusatz von 5 *cc* Salpetersäure. Ist die Phenollösung zu concentrirt, so wird sie vorher zweckmässig auf das Zehnfache verdünnt. Vergleicht man nun nach beendeter Reaction die Färbungen, so lässt sich leicht an der Uebereinstimmung der Färbung feststellen, mit welcher der Normallösungen die zu untersuchende Probe gleichen Gehalt hat.

Will man noch einen schärferen Vergleich erzielen, so fügt man nach beendeter Behandlung mit Salpetersäure 20 *cc* Aetznatronlösung hinzu, verdünnt auf 50 *cc*, filtrirt eventuell und vergleicht alsdann erst die Färbungen.

Eine Hauptbedingung für das Erhalten von richtigen Resultaten ist die Anwendung von nicht zu concentrirten Phenollösungen.

Ist das Phenol durch eine geringe Menge von Alkohol verunreinigt, so erhitzt man so lange auf dem Wasserbade bis sicher aller Alkohol verflüchtigt ist; den Volumverlust ersetzt man durch Wasser.

Ist dagegen die Phenollösung relativ reich an Alkohol, so verdünnt man dieselbe vor der Behandlung mit Salpetersäure so weit, dass eine Einwirkung auf den Alkohol nicht zu befürchten ist.

Handelt es sich um ein unreines Phenol, so muss die Behandlungsweise mit Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange fortgesetzt werden, bis alle vorhandenen theerartigen Bestandtheile zerstört sind. Der Endpunkt der Reaction ist dann anzunehmen, wenn die bei der Einwirkung der Salpetersäure anfänglich auftretende Trübung verschwindet und die Flüssigkeit wieder klar wird.

---

1) Comptes rendus **113**, 139.

Zur Bestimmung der Phenole geben J. Messinger und G. Vortmann[1]) ein volumetrisches Verfahren an, das auf der Bildung von jodirten Phenolen beruht, die als Niederschläge bei der Einwirkung von Jod auf Phenole in alkalischer Lösung erhalten werden. Die Verfasser haben in einer früheren Arbeit[2]) die Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge studirt und gefunden, dass bei dieser Behandlungsweise in der Carbolsäure 3 Atome Wasserstoff durch Jod vertreten werden, während die anderen Phenole Verbindungen von noch nicht genau festgestellter Constitution liefern. Der Verbrauch an Jod ist dabei für die verschiedenen Phenole nicht gleich, für jedes einzelne aber fanden die Verfasser ein bestimmtes Verhältniss zwischen vorhandenem Phenol und verbrauchtem Jod.

Eine Hauptbedingung für das Gelingen des Versuchs ist das Vorhandensein von genügendem Ueberschuss an Alkali. Man verfährt in folgender Weise:

2—3 *g* des Phenols werden in Natronlauge gelöst, so dass aut 1 Molecül Phenol mindestens 4 Molecüle Natron vorhanden sind[3]). Man verdünnt die Lösung auf 250 oder 500 *cc* und bringt von dieser so verdünnten Lösung 5 oder 10 *cc* (genau gemessen) in ein Kölbchen, erwärmt auf etwa 60° C. und fügt so lange $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung hinzu, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf nach dem Umschütteln der Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die Lösung aut 250—500 *cc* gebracht und in einem aliquoten Theile des Filtrates mittelst auf die $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung eingestellter Natriumthiosulfatlösung der Ueberschuss an Jod festgestellt. Aus dem unten angegebenen Verhältniss von Phenol und verbrauchtem Jod berechnet sich alsdann der Phenolgehalt.

	Es verbrauchen:		Farbe des Niederschlags
1 Molecül	Phenol	6 Atome Jod	hochroth
1 „	Thymol	4 „ „	braunroth
1 „	β-Naphtol	3 „ „	schmutzig grün
1 „	Salicylsäure	6 „ „	roth

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2753.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2312.
3) Bei der Carbolsäure selbst genügen schon 3 Molecüle.

Beim Thymol ist ein Erwärmen auf 60° C. nicht nöthig, da schon in der Kälte alles Thymol mittelst Jods ausgefällt wird.

Die Methode lässt sich auch zur Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Benzoësäure benutzen, da letztere keinen Einfluss auf die Reaction ausübt.

Die verwandte Natronlauge muss frei von Nitriten sein, da diese auch einen Jodverbrauch bedingen würden. Am besten wird man in der Natronlauge nach dem Ansäuern durch einen blinden Versuch den Jodverbrauch feststellen, und diesen dann eventuell in Abzug bringen. In letzterem Falle muss man mit abgemessenen Mengen Natronlauge arbeiten.

Die angeführten Beleganalysen sind recht befriedigend.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Nachweis pathogener Bacillen. Zur Entdeckung von Tuberkelbacillen in Milch bringt man nach K. Ilkewitsch[1]) 20 *cc* des Untersuchungsobjectes durch verdünnte Citronensäure zum Gerinnen, entfernt die Molken und löst das die Bacillen einschliessende Caseïn in einer Lösung von Natriumphosphat. Die so erhaltene Lösung wird mit 6 *cc* Aether tüchtig durchschüttelt, um die Einwirkung der Fettkügelchen auf die Bacillen aufzuheben, das Gemisch zur Verdunstung des Aethers stehen gelassen, die unter dem Fett befindliche Flüssigkeit abgelassen, bis zum Erscheinen der ersten Zeichen von Gerinnung mit verdünnter Essigsäure versetzt und die Mischung mit Hülfe eines modificirten Laktokrits (3600 Umdrehungen in der Minute) centrifugirt. Das hierbei zur Aufnahme der Milch bestimmte Gefäss besteht aus einer kupfernen Röhre, deren Boden durch ein angeschliffenes Näpfchen ersetzt ist, in welches

[1]) Münchener med. Wochenschr.; durch Intern. Pharm. General-Anzeiger 1892, S. 55.



nach Beendigung der Centrifugirung ein kupfernes, nicht ganz auf den Boden reichendes (Abstand 3 *mm*) Kügelchen herabgelassen wird, um den in dem Näpfchen befindlichen Bodensatz zu bedecken. Bei einer nicht länger als eine Viertelstunde dauernden Centrifugirung sinkt weitaus die Mehrzahl der in dem Gerinnsel befindlichen Bacillen auf den Boden des Näpfchens herab. Man lässt nun das erwähnte Kügelchen, an einem Faden befestigt, in das Näpfchen hinab, giesst die über demselben befindliche Flüssigkeit ab, nimmt den Bodensatz heraus, vertheilt ihn auf mehrere Gläser, färbt nach dem Ziehl'schen Verfahren und mikroskopirt.

Mit Hülfe dieses Verfahrens soll man das Vorhandensein von Tuberkelbacillen in der Milch auch dann noch mit Sicherheit erkennen können, wenn die Infectionsmethode schon keine Ergebnisse mehr liefert.

Im Anschluss hieran möchte ich erwähnen, dass bei Trinkwasser-Untersuchungen es auch Finkelnburg[1]) nicht gelungen ist, durch Plattenculturen den Eberth'schen Bacillus im Wasser direct nachzuweisen. Wohl aber gelang der Nachweis bei Verwendung des in dem von ihm benutzten Sedimentirungs-Apparate erhaltenen Niederschlages. Er empfiehlt daher, bei einschlägigen Untersuchungen stets diesen letzteren zu verwenden.

Zur Prüfung des Brodes auf Alaun benutzt Schumacher-Kopp[2]) die bekannte von Horsley vor langer Zeit vorgeschlagene Tinctur, welche durch Digeriren von 1 Theil Campecheholz mit 20 Theilen Methylalkohol[3]) bereitet ist. Zur Anstellung einer Probe werden, wie hier recapitulirt werden soll, 10 *cc* der Tinctur mit 150 *cc* Wasser und 10 *cc* einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat gemischt, das zu prüfende Brod mit dieser Mischung getränkt und dann an der Luft trocknen gelassen. Reines Brod nimmt hiernach eine gelbbraune Färbung an, alaunhaltiges wird blau. Die Reaction, welche übrigens auch mit einem wässrigen (kalkhaltigen) Auszuge des Campecheholzes erhalten wird, ist sehr empfindlich. Eine eben so empfindliche und schöne Reaction erhält man nach dem Verfasser mit Hülfe einer einprocentigen alkoholischen

---

[1]) Centralbl. f. allg. Gesundheitspflege **10**, 92.

[2]) Chem. Zeitung **13**, I, 433.

[3]) Ich glaube, dass hier methylated spirit, d. h. der durch Versetzen mit Methylalkohol denaturirte Spiritus der Engländer, nicht der reine Methylalkohol gemeint ist. W. L.

Alizarin-Lösung. Wie durch Campecheholz werden bei Anwendung derselben die alaunfreien Brode gelb bis gelbbraun gefärbt; die alaunhaltigen nehmen fast sofort eine schön rothe Färbung an. Auch kupferhaltige[1]) Brode werden durch Alizarin geröthet, doch ist die Reaction sehr viel weniger empfindlich.

Beiträge zur Bestimmung des Zuckers und Tannins im Weine hat J. H. Vogel[2]) veröffentlicht. Er kommt in denselben zu dem Schlusse, dass vor der Ausführung der Zuckerbestimmung sowohl in Weissweinen wie in Rothweinen die Entfernung störender Bestandtheile, insbesondere der Gerbstoffe und Farbstoffe, nothwendig ist. Wird zu diesem Zwecke gereinigte pulverisirte Thierkohle gewählt, so genügen für 200 *cc* Wein bei Weissweinen $^1/_4$stündige Einwirkung von 25 *g* Kohle, bei Rothweinen, je nach der Menge des vorhandenen Farbstoffes, $^1/_4$ bis 1stündige Einwirkung von 50 *g* Kohle. Nur bei abnorm tief gefärbten Rothweinen ist die Einwirkungsdauer der Kohle zu verlängern. Die dabei stattfindende Absorption des Zuckers beträgt im ungünstigsten Falle 0,3 pro mille. Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf Weine, welche weniger als 5 pro mille Zucker enthalten. Hat man es mit Weinen von höherem Zuckergehalt zu thun, so liegt die Gefahr nahe, dass zu grosse Mengen Zucker durch die Kohle absorbirt werden. In diesem Falle würde man zum Entfärben Bleiessig gebrauchen müssen, von welchem jedoch, wenn man die Weine direct fällt[3]), bei manchen tief gefärbten Weinen ganz enorme Mengen zur völligen Ausfällung des Farbstoffes[4]) erforderlich sind. So verbrauchte ein Rothwein aus Bairrada, nachdem 25 *cc* desselben mit 50 *cc* Wasser verdünnt waren, noch 75 *cc* Bleiessig zur Fällung von Farbstoff und Gerbstoff.

---

1) Prüfung am besten mit sehr verdünnter Lösung von Ferrocyankalium.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, S. 44.

3) Nach den Beschlüssen der von dem Kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Commission zur Berathung einheitlicher Wein-Untersuchungsmethoden (diese Zeitschrift **23**, 390) soll man 60 *cc* Rothwein mit 6 *cc* Bleiessig versetzen und zu 30 *cc* des Filtrates 3 *cc* gesättigter Natriumcarbonatlösung fügen, nochmals filtriren und das klare Filtrat polarisiren. Aus diesem Filtrat scheidet sich jedoch nach Vogel leicht noch Bleicarbonat nachträglich ab, bezw. das in sehr feiner Vertheilung gefällte Bleicarbonat geht leicht durch's Filter, was bei nicht völliger Entfärbung unbemerkt bleiben und die Ergebnisse einer nachfolgenden gewichtsanalytischen Zucker-Bestimmung erhöhen kann.

4) Gerbstoff ist leichter fällbar; aus 60 *cc* einer einprocentigen Tanninlösung wurde durch 3 *cc* Bleiessig alles Tannin gefällt.

Für solche tief gefärbten, zuckerhaltigen Weine wird man sich daher zweckmässig nach den Angaben Arthur Bornträger's[4]) richten. Derselbe empfiehlt, den zu untersuchenden Wein mit Kali- oder Natronlauge genau zu neutralisiren[5]) und auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte seines Volumens abzudampfen (wobei die Flüssigkeit nicht alkalisch werden darf). Der so entgeistete Wein wird in einen Messkolben übergeführt, nach dem Erkalten mit mässigen Mengen (etwa 10 *cc* Bleiessig auf 100 *cc* des ursprünglichen Weines, bei tief gefärbten Weinen, zum Beispiel tief braunen Malaga-Weinen, mehr) Bleiessig ausgefällt, wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und durch ein trocknes Filter filtrirt. Das Filtrat muss neutrale oder schwach saure Reaction zeigen. Sollte dasselbe bei unvorsichtig hohem Bleiessigzusatz alkalisch reagiren, so kann man die Reaction durch einen Tropfen Eisessig corrigiren, am besten wird aber die ganze Operation mit grösserer Vorsicht wiederholt. Das Filtrat vom Niederschlage der Bleisalze ist hinreichend aufgehellt, um nach entsprechender Verdünnung ohne weiteres für die Titrirung nach Fehling-Soxhlet und nach eintägigem Stehenlassen auch für die polarimetrischen Beobachtungen verwendet zu werden. Vogel[6]) bestätigt im Allgemeinen die Angaben von Bornträger. Zur Entfärbung des oben erwähnten Weines von Bairrada waren auf 60 *cc* des im Verhältniss von 1 : 5 verdünnten Weines 30 *cc* Bleiessig nöthig gewesen, d. h. auf 60 *cc* Wein 180 *cc* Bleiessig. Bei dem Verfahren nach Bornträger verbrauchte Vogel nur etwas mehr als $^1/_3$ derselben Bleiessigmenge zur völligen Entfärbung. Bornträger be-

---

[4]) Ueber die Entfärbung von Rothweinen für die polarimetrischen Untersuchungen und für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckerbestimmung (Zeitschrift für angew. Chemie 1891, S. 340 und 599). Vergleiche auch die ältere Arbeit desselben Verfassers „Ueber die Bestimmung des Zuckers und über die polarimetrischen Untersuchungen bei Süssweinen (L'Orosi **11**, 332, 340, sowie Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 477, 505).

[5]) Dadurch wird bei dem folgenden Abdampfen die invertirende Wirkung der freien Säure ausgeschlossen und der theilweisen Umwandlung des alkalischen Bleiessigs in das weniger wirksame neutrale Salz vorgebeugt. Alkalisch darf der Wein während der ganzen Operation nicht werden, weil sonst eine theilweise Zerstörung des reducirenden Zuckers zu befürchten ist.

Zum Nachweis von Saccharose erhitzt man den Wein $^1/_4$ Stunde mit $^1/_{10}$ seines Volumens Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht auf 67—70° C., neutralisirt nach dem Erkalten und verfährt dann wie oben vorgeschrieben.

[6]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 449.

merkt jedoch hierzu, dass es auf die völlige Entfärbung nicht ankomme, dass vielmehr nur eine zur folgenden Ausführung der Polarisation im Halbschattenapparat u. s. w. hinreichende Aufhellung erforderlich sei. Letztere werde aber jedenfalls schon durch viel geringere Mengen Bleiessig bewirkt.

Den Feinheitsgrad von Mehl hat man bisher durch Besichtigung des glatt gestrichenen, eventuell auch noch mit Wasser getränkten Mehles festzustellen gesucht. Vereinzelt ist auch ein Holzstoffreagens, das Anilinsulfat, dazu verwendet worden. M. Holz[1]) empfiehlt nun zu gleichem Zweck Phloroglucin oder Carbolsäure. Die Prüfungen damit werden in folgender Weise ausgeführt:

Von den zu untersuchenden Mehlproben sowie den Vergleichsproben bekannter Feinheit wird je 1 Theelöffel voll entnommen, unter leichtem Drucke der Ueberschuss des Mehles abgestrichen und nun durch schnelles Umdrehen des Löffels der Inhalt desselben auf eine Porzellan- oder Glasplatte mit weisser Unterlage so entleert, dass je ein Häufchen Mehl von der Form des Löffels mit vollständig glatter Oberfläche erhalten wird. Nun lässt man zuerst aus einer Pipette so viel einprocentige alkoholische Phloroglucinlösung auf die Häufchen fliessen, dass deren Oberfläche eben durchfeuchtet wird, sodann aus einer anderen Pipette starke Salzsäure. In weniger als einer Minute färben sich die Häufchen je nach ihrem Feinheitsgrade schwach rosa bis dunkelroth, wobei die Schalentheilchen deutlich hervortreten.

Ist Phloroglucin nicht zur Hand, so kann man sich des 5 procentigen Carbolwassers bedienen, muss dann aber auf das Ergebniss der Untersuchung 15—24 Stunden warten. Die Mehlproben werden hierbei mit so viel Carbolwasser angerührt, dass ein Brei entsteht, in welchem einerseits das Mehl sich nicht mehr unter einer wässrigen Schicht[2]) absetzen kann, und welcher andrerseits innerhalb 24 Stunden an der Oberfläche nicht trocknet. In dem so bereiteten Mehlkleister färben sich während der angegebenen Zeit die Schalentheilchen dunkelrothbraun mit einem Stich in's Violette.

Bei Weizenmehl sieht man hierbei mehr oder weniger viel gefärbte Pünktchen; nur bei ganz groben Mehlen ist auch die ganze Oberfläche

---

1) Pharm. Centralhalle 33, 108.

2) Dieselbe würde den Luftzutritt hindern und so die Reaction beeinträchtigen.

gefärbt, während Roggenmehl sich kräftig über die ganze Oberfläche des Kleisters — bei groben Mehlen nach 15 Stunden auch schon in der Tiefe desselben — färbt, doch treten auch bei Roggenmehl einzelne gefärbte Pünktchen mehr hervor. Verfasser glaubt diesen für die Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl wichtigen Unterschied auf die bekannte verschiedene Beschaffenheit des Klebers zurückführen zu müssen.

In der That scheint mir bei der Phloroglucinprobe des Verfassers eine Holzstoff-, bei der Carbolsäureprüfung eine andere Reaction vorzuliegen. Wenigstens habe ich bei Verwendung von Sägespänen (auch nachdem dieselben mit einer sauren oder alkalischen Lösung von ausgeknetetem Weizenkleber behandelt waren) mit Carbolwasser nach 24stündiger Einwirkung bei Zutritt der Luft keine Färbung wahrnehmen können. W. L.

Die Prüfung des Hopfens auf Schwefelung bereitet insofern Schwierigkeiten, als eine brauchbare Methode selbst geringe Mengen geschwefelten Hopfens in Gemischen mit ungeschwefeltem nachweisen soll; andrerseits können bei der Reduction der in wässrige Lösung übergeführten schwefligen Säure durch eine lebhafte Wasserstoff-Entwickelung auch natürliche schwefelhaltige Bestandtheile des Hopfens in Schwefelwasserstoff übergeführt werden, und so das Vorhandensein schwefliger Säure vortäuschen. E. Prior[1]) glaubt namentlich dem letzteren Uebelstande durch genaue Normirung aller Verhältnisse, insbesondere der Mengen von anzuwendenden Reagentien, abhelfen zu können, und empfiehlt auf Grund seiner Versuche zur Ermittelung eines eben so empfindlichen wie zuverlässigen Verfahrens jeden Versuch in folgender Weise anzustellen: 10 *g* Hopfen werden in einem 500 *cc* fassenden Kolben mit 200 *cc* destillirtem Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang mit dem Hopfen in Berührung gelassen. Alsdann giesst man den wässrigen Hopfenauszug durch ein Faltenfilter und pipettirt 50 *cc* des Filtrates in ein 150 *cc* fassendes Erlenmeyer'sches Kölbchen. Nun gibt man ein 1 *cm* langes circa $1^1/_2$ *g* wiegendes Stäbchen chemisch reinen Zinkes[2]) und 25 *cc* chemisch reine Salz-

---

[1]) Bayr. Brauer-Journal, im Sonderabdruck vom Verfasser eingesandt.

[2]) Es ist nicht zulässig, gewöhnliches, wenn auch schwefelfreies Zink zu verwenden, weil ein solches lebhafter Wasserstoff entwickeln und daher eventuell aus den natürlichen Hopfenbestandtheilen Schwefelwasserstoff bilden würde.

säure von 1,125 specifischem Gewicht zu und verschliesst das Kölbchen mit einem mässig fest gedrückten Wattepfropf, dessen unteres, in das Kölbchen hineinragendes Ende mit Bleiessig gleichmässig befeuchtet worden ist.

Durch diese Anordnung des Versuches erhält man eine sehr schwache, gleichmässige Wasserstoff-Entwickelung, welche etwa eine Stunde andauert und geeignet ist, jede Spur vorhandener schwefliger Säure in Schwefelwasserstoff überzuführen.

Bemerkenswerth ist noch, dass auch bei der Destillation von ungeschwefeltem Hopfen mit Wasser geringe Mengen eines schwefelhaltigen, mit Zink und Salzsäure eventuell Schwefelwasserstoff bildenden Körpers in das Destillat übergehen.

Die Untersuchung von Leinöl-Firniss auf den Grad der Oxydation gründet W. Fahrion[1]) auf die Unlöslichkeit der bei der Oxydation aus den ungesättigten Fettsäuren gebildeten Oxyfettsäuren in Petroläther. Zur Bestimmung dieser Oxyfettsäuren im Leinöl-Firniss, wie überhaupt in allen theilweise oxydirten Oelen, werden 2—5 *g* des Untersuchungsobjectes in einer Porzellanschale mit 15—25 *cc* achtprocentiger alkoholischer Natronlauge verseift. Der Alkohol wird vollständig vertrieben, die Seife darauf in 50—70 *cc* heissen Wassers gelöst und die Lösung in einen Scheidetrichter von etwa 500 *cc* Inhalt gespült. Hier wird sie mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und die erkaltete Flüssigkeit mit etwa 100 *cc* Petroläther[2]) geschüttelt. Lässt man, nachdem die Petrolätherschicht sich völlig geklärt hat (nach ungefähr einstündigem Stehen), die wässrige Lösung unten ab, so legen sich die Oxyfettsäuren an die Wände des Scheidetrichters an, so dass die Petrolätherlösung ohne zu filtriren durch die obere Oeffnung des Trichters abgegossen werden kann. Die zurückbleibenden Oxyfettsäuren werden noch mehrmals mit Petroläther gewaschen und schliesslich in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wird im tarirten Gefäss verdunstet, der Verdunstungsrückstand wird genau 1 Stunde lang bei 100 bis 105° C. getrocknet und gewogen.

Verfasser fand so in verschiedenen Leinölfirnissen des Handels 0,6 bis 31,6 % Oxysäuren. Letztere bilden, in grösserer Menge dargestellt, ein dunkelrothes, in Alkohol sowie in Aether lösliches Oel.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 540.

[2]) welcher bei 80° vollständig flüchtig sein soll.

Den Nachweis des türkischen Geranium-Oeles im Rosenöl gründet G. Panajotow[1]) darauf, dass Fuchsinlösung, welche mit schwefliger Säure entfärbt ist[2]) (2 *cc*) mit 2—3 Tropfen türkischer Geranium-Essenz in der Kälte anfangs blauviolette, dann nach 2 Stunden prächtig blaue Farbenreaction gibt. Rosenöl gibt bei derselben Behandlung erst nach etwa 24 Stunden rothe Farbenreaction. Mischungen beider Oele geben bei gleicher Behandlung stets blaue Farbenreaction, auch dann, wenn die türkische Geranium-Essenz nur in geringer Menge vorhanden war, weil der blaue Farbstoff sich immer vor dem rothen Farbstoff des Rosenöles bildet. Der Eintritt der blauen Färbung weist auch die geringsten Spuren türkischer Geranium-Essenz im Rosenöl mit Sicherheit nach.

Nach einem anderen, gleichfalls guten Verfahren mischt man das zu untersuchende Oel mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure im Uhrglase. Geranium-Oel zeigt hierbei starke Erhitzung unter Entwickelung dichter, weisser, unangenehm nach Theer riechender Dämpfe. Das Reactionsproduct ist eine braunrothe dicke Flüssigkeit, welche sich mit 95 procentigem Alkohol trübt und gelbe, fettige Flocken abscheidet. Die Lösung nimmt rothe Färbung an, welche nach einiger Zeit in Gelb übergeht. Rosenöl gibt dagegen mit concentrirter Schwefelsäure eine braunrothe Mischung, welche in Alkohol klar und fast farblos löslich ist.

Die Bestimmung der Gesammt-Alkaloide in den Chinarinden führt W. Haubensack[3]) unter Benutzung bekannter Vorgänge folgendermaassen aus: 20 *g* Rindenpulver (durch ein Sieb mit 43 Maschen auf den laufenden Centimeter gesiebt) werden in einem 500 *cc* fassenden Kolben mit 10 *cc* (10 procentiger) Ammoniakflüssigkeit und 20 *cc* 94 procentigem Alkohol tüchtig durchschüttelt. Alsdann fügt man 170 *cc*

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2700.

[2]) Schiff'sches Reagens. O. F. Müller (Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 634), welcher zuerst gefunden hat, dass dieses Reagens mit einer Anzahl von Harzen, Oelen, Lacken, Säuren, Alkoholen und Ketonen Färbungen gibt — welche freilich in der analytischen Praxis nur ausnahmsweise Verwerthung finden dürften — bereitet das Reagens durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine 0,025 procentige Fuchsinlösung bis zur Entfärbung. Von anderen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe verhalten sich ähnlich dem Fuchsin nur noch Methylviolett R. und B.

[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, S. 147; durch Pharm. Centralhalle **32**, 294.

Aether zu, lässt unter bisweiligem Umschütteln 2—3 Stunden stehen, giesst sodann 100 *cc* klar ab und schüttelt dieselben in einem Scheidetrichter mit hinreichend saurem Wasser (50 *cc* Wasser, 2 *cc* verdünnte Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,117) oder so viel Schwefelsäure, dass die Mischung nach dem Ausschütteln noch schwach sauer reagirt, aus. Die saure, weingelb gefärbte, von der Aetherschicht abgetrennte, wässrige Alkaloidlösung wird zur Verjagung des aufgenommenen Aethers erwärmt, alsdann im Scheidetrichter mit 30 *cc* Chloroform [1]) und einigen Tropfen Natronlauge (hinreichend viel zur Abscheidung der Alkaloide) durchgeschüttelt, die Chloroformlösung [2]) klar in ein trocknes, tarirtes Kölbchen fliessen gelassen, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand bei 100 ° C. eine Stunde lang (bis zum constanten Gewicht) getrocknet.

Nach Wegmüller [3]) gibt Haubensack's Verfahren eine grössere Ausbeute an relativ reinen Alkaloiden, als die von E. Schmidt empfohlene Chloroform-Extraction der mit Calciumhydroxyd gemischten Chinarinde, bei welcher die Alkaloide im Verdunstungsrückstande der Chloroform-Lösung alkalimetrisch bestimmt werden, indem dieser Rückstand mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure erwärmt und die überschüssige Säure mit $^1/_{100}$ Normal-Kalilauge unter Anwendung von Campecheholzauszug (1 : 20) zurücktitrirt wird (1 *cc* Normal-Salzsäure = 0,0309 *g* Alkaloid).

Die Kenntniss der Nebenalkaloide aus Belladonna hat E. Merck [4]) durch den Nachweis der Identität von Atropamin und Apoatropin erweitert. Ein früher von Ladenburg und Roth [5]) sowie von Merling [6]) aus Rohbelladonnin der Firma Gehe & Co. dargestelltes bei 242 ° C. siedendes Alkaloid ist nach Merck nichts anderes als Pseudotropin.

---

[1]) Schär empfiehlt ein Gemisch aus 20 *cc* Aether und 10 *cc* Chloroform zum Ausschütteln zu verwenden.

[2]) Sollte ein Tropfen der ausgeschüttelten alkalischen Flüssigkeit nach schwachem Ansäuern mit Jod-Jodkalium oder Meyer'schem Reagens noch einen Niederschlag geben, so muss nochmals mit je 20 *cc* Chloroform ausgeschüttelt werden, bis kein Alkaloid in der wässrigen Lösung mehr nachweisbar ist. Die Chloroform-Lösungen werden vereinigt weiter behandelt.

[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.; durch Pharm. Centralhalle **32**, 633.

[4]) Merck's Jahresbericht 1892, S. 3.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 152.

[6]) Ber d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 381.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber Nachweis und Bestimmung der Salzsäure des Magensafts. Bei der Beurtheilung des Werths der zahlreichen zum Nachweis »freier« Salzsäure im Magensaft angegebenen Methoden, ging E. Salkowski[1]) von der Beobachtung aus, dass an Amidosäuren (zum Beispiel Leucin und Glykocoll) gebundene Salzsäure in ihrer Verdauungswirkung freier Salzsäure gleichkommt. Die Richtigkeit dieser Beobachtung ist von Th. Rosenheim[2]) und von J. A. Hoffmann[3]) angefochten worden. Sie fanden, dass die Gegenwart von Amidosäuren, ebenso wie von Albumosen und Peptonen, zwar die Verdauung nicht verhindert, aber erheblich verlangsamt. Salkowski[4]) hat durch neuerliche Versuche diesen Widerspruch dahin aufgeklärt, dass ein solcher störender Einfluss sich nur dann geltend macht, wenn die Eiweissquantität zu gross genommen, oder wenn ein minder verdaulicher Eiweissstoff als Verdauungssubstrat gewählt wurde. In ersterem Falle bewegt sich der störende Einfluss innerhalb enger Grenzen, im letzteren Fall, zum Beispiel bei Verwendung von Hühnereiweiss statt Fibrin und Anwesenheit von Glykocoll (wie bei Hoffmann), kann er eine beträchtliche Höhe, bis zur Abnahme der Verdauungswirkung um ein Drittel, erreichen. Die obige, von Salkowski herrührende Art der Beurtheilung hat sonach nur innerhalb bestimmter Grenzen volle Gültigkeit.

Die von F. A. Hoffmann und Wagner[5]) gegen Leo's[6]) Titrirverfahren erhobenen Einwände finden durch C. Friedheim und H. Leo[7]) eingehende Beleuchtung. Nach neuerlich angestellten Versuchen derselben ist in der That Calciumcarbonat nicht ohne Einwirkung auf saures Natronphosphat. Bei Anwendung concentrirter Lösungen bilden

---

[1]) Diese Zeitschrift **30**, 390.

[2]) Centralbl. f. klin. Medicin 1891, Nr. 39, S. 729.

[3]) Ebendaselbst Nr. 42, S. 793.

[4]) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1891, Nr. 52.

[5]) Diese Zeitschrift **30**, 394.

[6]) Diese Zeitschrift **29**, 111.

[7]) Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie **48**, 614; auch Centralbl. f. klin. Medicin 1890, Nr. 48.

sich rasch, bei Verwendung geringerer Concentrationen beim längeren Zusammenstehen, namentlich aber beim Kochen, unlösliches, neutrales oder überdies basisches Kalkphosphat, so dass die Acidität eine starke Abnahme erleidet. Das Verfahren Leo's gibt sonach nur bei Lösungen von der von ihm angegebenen oder einer niedrigeren Concentration und bei rascher Ausführung gute Resultate, namentlich ist aber das von Leo ursprünglich behufs Austreibung der Kohlensäure empfohlene Kochen durch Luftdurchleiten bei Zimmertemperatur zu ersetzen.

Modificationen des Sjöqvist'schen Verfahrens sind von A. Katz[1]) und J. Boas[2]) in Vorschlag gebracht worden. Katz bestimmt die Menge des beim Einäschern des Magensafts mit Baryumcarbonat gebildeten Chlorbaryums mit Hülfe einer von Fleischer angegebenen Endreaction, die sich darauf gründet, dass chromsaure Salze in Ammoniak und Chlorammonium enthaltender Lösung beim Zusammenbringen mit ammoniakalischer Bleilösung schon in grösster Verdünnung einen fleischfarbenen Niederschlag geben. Die durch Auslaugen des Veraschungsrückstandes erhaltene Chlorbaryumlösung wird mit einigen Tropfen Salmiaklösung, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, endlich mit einer jedesmal frisch zu bereitenden Mischung von Ammoniak und Bleiessig (1 : 5) versetzt, sodann wird eine titrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali so lange zufliessen gelassen, bis die Endreaction eintritt.

Die von Boas empfohlene Abänderung betrifft wesentlich nur die Art, wie der nach Bourget[3]) erhaltene Niederschlag von Baryumcarbonat zu lösen und zu titriren ist.

Auf eine von A. Meyer[4]) ausgeführte vergleichende Untersuchung der für den Salzsäurenachweis in Vorschlag gebrachten qualitativen und quantitativen Methoden, ebenso auf eine einschlägige Erörterung von S. Mintz[5]), betreffend die der Sjöqvist'schen und seiner[6]) Methode zukommenden Vorzüge, kann hier nur hingewiesen werden. In Betreff der Verwendung von Phloroglucin, Vanillin und ähnlichen Reagentien (Indol-Vanillin, Resorcin-Vanillin), sowie des Boas'schen Reagens[7]) macht

---

[1]) Wiener med. Wochenschrift 1890, Nr. 51, S. 2193.

[2]) Centralbl. f. klin. Medicin 1891, Nr. 2, S. 33.

[3]) Diese Zeitschrift **30**, 391.

[4]) Dissertation Berlin. Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1891, Nr. 30.

[5]) Centralbl. f. Physiologie **5**, 51.

[6]) Diese Zeitschrift **29**, 112.

[7]) Diese Zeitschrift **28**, 648.

Günzburg[1]) darauf aufmerksam, dass dieselben öfter beim Eindampfen mit Salzen Rothfärbungen ähnlich der Salzsäurereaction geben. Am häufigsten wird dies veranlasst durch Chlorcalcium, viel seltener durch andere organische oder gar anorganische Salze.

Ein neues Verfahren zur Abschätzung des Salzsäuregehaltes hat A. F. Jolles[2]) beschrieben. Dasselbe beruht darauf, dass Salzsäure die dunkelgrüne Farbe des Brillantgrüns bei allmählichem Zusatz erst in Smaragdgrün, dann in Saftgrün, Gelblich- bis Olivengrün, schliesslich in Reingelb verwandelt. Jeder dieser Nüancen soll ein bestimmter Procentgehalt an Säure entsprechen. Die Bestimmung geschieht auf volumetrischem Wege durch Vergleichung mit entsprechenden farbigen Glasplatten. Ein von Jolles zum Zwecke dieser Untersuchung construirter Apparat, bestehend aus planparallelem Fläschchen, Pipette nebst Glasplatten, dürfte dem Kundigen entbehrlich sein. Ueber die Zuverlässigkeit der so erhaltenen Zahlen liegen keine Angaben vor.

Die quantitative Bestimmung der Phenolkörper des menschlichen Harns mit Brom scheitert nach Th. Rumpf's[3]) Erfahrungen an dem Umstand, dass die in Vorschlag gebrachten Methoden wohl für reines Phenol, nicht aber für Parakresol Gültigkeit haben, welches letztere doch die Hauptmenge des aus Menschenharn durch Destillation darzustellenden Phenolgemenges ausmacht. Zwar soll nach Baumann und Brieger[4]) aus Parakresol mit Brom ein Niederschlag erhalten werden, welcher bei längerem Stehen in Tribromphenol übergeht; diese Umwandlung dürfte jedoch nicht leicht im ganzen Umfang erfolgen, da reines Parakresol bei langdauernder Einwirkung von überschüssigem Brom Dibromparakresol und ein zweites höher gebromtes Kresol, das übrigens nach einiger Zeit auch in Dibromparakresol übergeht, aber kein Tribromphenol liefert. Die Fällung des aus Menschenharn durch Destillation erhaltenen Gemenges mit Brom ergab ebenfalls Dibromparakresol, neben einem dem Tribromphenol ähnlichen, aber nicht damit identischen Körper und einer geringen Menge Farbstoff. Eine genaue quantitative Bestimmung der Phenole des Harns auf dem bisher eingeschlagenen Wege hält daher Rumpf für unmöglich. Nebenher ausgeführte Versuche

---

1) Centralbl. f. klin. Medicin 1890, Nr. 50, S. 913.

2) Wiener med. Wochenschrift 1891, Nr. 22, S. 953.

3) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **16**, 220.

4) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 512.

über die Bestimmung des reinen Phenols als Tribromphenolbrom auf gewichtsanalytischem Wege lieferten unbrauchbare Zahlen, während das Verfahren von Koppeschaar[1]) sich als äusserst genau erwies.

Ueber den Nachweis von Haematoporphyrin im Harn. Neuerdings mehren sich die Beobachtungen über das Vorkommen von Haematoporphyrin oder diesem ähnlichen Farbstoffen im Menschenharn, wie es scheint in Folge des zunehmenden Verbrauchs von Sulfonal[2]). O. Hammarsten[3]) hat in jüngster Zeit vier solche Harne untersucht. Da seine Angaben werthvolle Anhaltspunkte für ähnliche Untersuchungen enthalten, sei hier über die am eingehendsten ausgeführte Verarbeitung des einen Harns Näheres berichtet. Der bordeauxrothe, nach seinem Spectralverhalten als haematoporphyrinhaltig erkannte Harn wurde zunächst mit gesättigtem Baryumacetat ausgefällt (Fällung I), dann abwechselnd mit Baryumacetat und Natriumcarbonat versetzt, bis eine abfiltrirte kleine Probe bei weiterem Zusatz dieser Salze einen rein weissen Niederschlag gab (Fällung II), endlich nach genauem Neutralisiren mit Bleizucker und Bleiessig vollständig ausgefällt (Fällung III). Das Haematoporphyrin fand sich in den beiden zuerst erhaltenen Niederschlägen. Dieselben wurden ausgewaschen und mit Alkohol, dem Schwefelsäure oder Salzsäure (5 %) zugesetzt war, ausgezogen. Die sauren Extracte, mit dem gleichen Volum Chloroform und dem mehrfachen Volum Wasser gemischt, gaben den grösseren Theil des Farbstoffs an das sich absetzende Chloroform ab, welches möglichst rasch von dem überstehenden alkoholhaltigen Wasser getrennt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen, schliesslich in flachen Schalen unter Lichtabschluss der Verdunstung überlassen wurde. Der braunröthliche Rückstand löste sich in kaltem Alkohol nur zum Theil. Die Lösung war braunröthlich und zeigte bei saurer wie bei alkalischer Reaction drei Absorptionsstreifen, von denen einer zwischen b und F neben F, die zwei anderen zwischen D und E lagen. Der Farbstoff, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte, entspricht darnach dem von le Nobel[4]) gelegentlich beschriebenen Hexahydrohaematoporphyrin.

Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Chloroformrückstandes löste sich in Chloroform mit prachtvoller Purpurfarbe, und konnte aus

---

1) Diese Zeitschrift **15**, 233 und **26**, 391.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 526.

3) Skandinavisches Archiv f. Physiologie **3**, 319.

4) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **40**, 501.

warmem Alkohol umkrystallisirt werden. Er bildete dann Nadeln von dem Aussehen des von Nencki und Sieber[1]) beschriebenen salzsauren Haematoporphyrins. Der Farbstoff ist trocken rothbraun, in dicker Schicht dunkler braun mit einem Stich in's Rothviolette, löst sich nicht in Wasser, schwierig in verdünnten Alkalien in der Kälte, besser beim Erwärmen, jedoch unter theilweiser Veränderung. Stark verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure vermag ihn nicht aufzunehmen, hingegen löst er sich in mässig verdünnter Salzsäure mit schön rother, in's Blaue spielender Farbe. In Chloroform, Aether und Essigäther ist er ausserordentlich leicht, in Aether und Amylalkohol leicht, in kaltem Weingeist nur sehr wenig löslich.

Die schön rothe Lösung des Farbstoffes in einem Gemenge von Chloroform und Alkohol schlägt durch Säurezusatz in's Violette bis Violettblaue um, durch Alkalizusatz wird der Farbenton nur minder leuchtend roth, (im Gegensatz zu Hoppe-Seyler's Haematoporphyrin, welches bei gleicher Behandlung gelbbraun wird), durch Alkali und Chlorzink hingegen mehr rothviolett.

Trotz vielfacher auffallender Aehnlichkeiten ist dieses »Harnporphyrin« doch von dem von Nencki und Sieber aus Blutfarbstoff dargestellten Haematoporphyrin verschieden, da letzteres in Alkohol und sehr verdünnten Mineralsäuren bei Zimmertemperatur leicht löslich ist. Auch die Spectra, welche zunächst dem Anschein nach ganz identisch sind, unterscheiden sich durch die Stellung der Absorptionsstreifen, indem diese beim Harnhaematoporphyrin in saurer, neutraler und alkalischer Lösung um ein weniges gegen das Roth zu verschoben erscheinen. Auch mit dem von Nencki und Rotschy[2]) dargestellten Anhydrid des Haematoporphyrins, mit dem es die Schwerlöslichkeit in Säuren gemein hat, ist es nicht identisch, da es in Alkalien viel schwerer löslich ist.

Von Interesse ist das spectroskopische Verhalten der ammoniakalischen, mit Chlorzink versetzten Haematoporphyrinlösungen. Von den vier Streifen, die eine solche Lösung zunächst noch zeigt, verblasst zuerst der zwischen C und D, nach einiger Zeit auch der zwischen b und F liegende, während die beiden mittleren bestehen bleiben. Verschwindet der Streifen zwischen b und F nicht innerhalb der nächsten 24 Stunden, so liegt Verunreinigung mit einem urobilinähnlichen Farbstoff vor.

---

1) Monatshefte f. Chemie **9**, 115.

2) Ebenda **10**, 568.

In dem mit Bleiacetat erhaltenen Niederschlag (Fällung III) konnte Hammarsten Urobilin und einen gelben Farbstoff nachweisen, der anscheinend mit dem gelben Farbstoff des normalen Harns zusammenfällt.

Das Filtrat von der Bleifällung färbte sich beim Stehen an der Luft gelb, rascher nach Ansäuern mit Essigsäure. Der entstandene gelbe Farbstoff zeigte das Urobilinspectrum und auf Zusatz von Chlorzink und Ammoniak Fluorescenz. Es war sonach auch das Chromogen einer Urobilinsubstanz vorhanden.

Ferner ergab das Filtrat bei der Jaffé'schen Indicanprobe prachtvoll rosarothe Färbung — ebenso aber auch auf Salzsäurezusatz. Der so entstandene Farbstoff wies keine Absorptionsstreifen auf, war somit weder Indigoroth, noch Uroroseïn.

Die übrigen drei von Hammarsten untersuchten Harne lieferten bei gleicher Behandlung dieselben oder ähnliche Farbstoffe. Bemerkenswerth ist, dass in einem Fall das erhaltene Haematoporphyrin mit dem von Nencki und Sieber dargestellten identisch erschien, in einem zweiten Fall das Chromogen eines solchen Farbstoffs vorhanden war.

Zum Nachweis des Peptons. R. v. Jaksch[1]) hat eine Anzahl thierischer Flüssigkeiten und Gewebe einerseits nach Abscheidung des Eiweisses in der von Devoto[2]) angegebenen Art, andererseits nach Ausfällung mit Natriumacetat und Eisenchlorid in der von mir beschriebenen Weise auf Pepton untersucht und dabei für Exsudate, Transsudate und Harn die gleichen Resultate erhalten. Bei Untersuchung von Blut und Organen leukaemischer Personen ergab jedoch in einer Anzahl von Fällen die Untersuchung nach Eisenausfällung ein positives Resultat, während das Verfahren von Devoto kein Pepton anzeigte. Dieser Unterschied lässt sich mit v. Jaksch einfach dahin deuten, dass von den beiden Ausfällungsmethoden die eine (Devoto's Verfahren) gewisse Peptone mit dem Eiweiss zur Abscheidung bringt, welche bei der Eisenmethode ungefällt bleiben.

---

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **16**, 243.
2) Diese Zeitschrift **30**, 649.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Blut empfiehlt Gustav Janecek[1]) die spectralanalytische Untersuchung auf Stokes'Hämatin, insbesondere seit E. Hofmann die Anwendbarkeit derselben nicht bloss auf Hämatin, sondern auch auf Oxyhämoglobin gezeigt hat. Zur Ausführung wird das Untersuchungsobject mit concentrirter Cyankalium-Lösung behandelt und die so erhaltene Lösung spectroskopirt. Bei genügend langer Einwirkung des Cyankaliums sieht man dann im Spectrum entweder ein deutliches, breites Band im Grün, welches dem Bande des reducirten Hämoglobins sehr ähnlich ist, oder bloss eine Beschattung dieses Theiles des Spectrums. Setzt man aber zu der Lösung einen oder einige Tropfen Schwefelammonium, so bemerkt man, wie sich sofort das breite Absorptionsband in 2 Bänder auflöst, welche auf den ersten Blick den Oxyhämoglobinstreifen gleichen, sich aber von diesen, abgesehen von der Entstehung, durch ihre dem violetten Ende des Spectrums näher gerückte Lage unterscheiden. Janecek bestätigt nun die Brauchbarkeit dieser Methode auch zur Untersuchung kleinster Objecte, sowie solcher, bei welchen in Folge stattgehabter Zersetzungen der Nachweis des Sauerstoffhämoglobins nicht mehr gelingt, jedoch mit einigen Einschränkungen. So geben begreiflicher Weise Wanzen- und Flohblut, merkwürdiger Weise aber auch Wanzen- und Floh-Excremente nicht allein das in Rede stehende Blutspectrum, sondern auch die Teichmann'schen Häminkrystalle.

Ganz besonders wichtig erscheint aber die Angabe des Verfassers, dass auch aus Excrementen der Hausfliege[2]) das Spectrum des Hämatins und

---

[1]) Die Grenzen der Beweiskraft des Hämatinspectrums und der Häminkrystalle (Teichmann's Krystalle) für die Anwesenheit von Blut. Ein Beitrag zur Verhütung von Justizmorden, mitgetheilt in der Sitzung der mathem.-naturw. Klasse der südslavischen Akademie der Wissenschaften und Künste vom 7. November 1891, Agram, Fr. Suppan's Universitätsbuchhandlung 1892.

[2]) Die vom Verfasser gegebene Abbildung verdächtiger Flecke auf einem zur forensischen Untersuchung gelangten Knüttel möchte ich nach der Gruppirung der einzelnen Fleckchen nicht auf Fliegen-, sondern auf Spinnen-Excremente beziehen. Leider war es mir in jetziger Jahreszeit nicht möglich, Spinnen-Excremente zur einschlägigen Untersuchung zu erhalten. Eine zerquetschte Spinne — freilich fast ohne Nahrung im Verdauungstractus — ergab bei der bekannten Behandlung mit Eisessig keine Häminkrystalle. Fliegenschmutz konnte ich leider gleichfalls zur Zeit nicht erhalten. W. L.

des reducirten Hämatins intensiv erhalten, sowie Häminkrystalle mit Leichtigkeit dargestellt werden konnten. Es schmälert diese Thatsache die Beweiskraft des üblichen Nachweises von Blut ganz ausserordentlich, denn schon die geringste Menge Fliegenschmutz genügt, um beim Eindampfen mit Eisessig die Teichmann'schen Krystalle entstehen, beziehungsweise das Absorptionsspectrum erhalten zu lassen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Rhodiums, welches vor längerer Zeit von Berzelius durch Analyse des Tetrakaliumrhodiumchlorids zu 104,08 gefunden wurde, haben Karl Seubert und K. Kobbé[1]) von neuem bestimmt. Ausser der Arbeit von Berzelius über diesen Gegenstand liegt nur noch eine aus neuerer Zeit stammende Notiz von S. M. Jörgensen[2]) vor, welcher gelegentlich seiner Arbeiten über die Ammoniakbasen des Rhodiums durch Glühen von Chloropurpureorhodiumchlorid ($Rh_2 (NH_3)_{10} Cl_6$), respective Bromopurpureorhodiumbromid, im Luft- und dann im Wasserstoffstrom den Gehalt an Rhodiummetall bestimmte. In der Bromverbindung stellte er auch den Bromgehalt fest. Aus diesen vom Verfasser als vorläufige bezeichneten Versuchen ergibt sich das Atomgewicht des Rhodium ssehr nahezu gleich **103** (O = 16), respective **102,74** (O = 15,96).

Die Verfasser wählten zu ihren Versuchen dieselbe Verbindung wie Jörgensen, da sie leicht rein dargestellt werden kann, sehr beständig ist und ihre Analyse sich leicht und sicher ausführen lässt. Sie bietet ausserdem den Vortheil, dass die Atomgewichte der anderen in ihr enthaltenen Elemente alle sehr genau bestimmt sind.

Die anfängliche Absicht, noch andere Verbindungen, das Tetrakaliumrhodiumchlorid oder das Natriumrhodiumsulfat, auch zur Analyse zu benutzen, mussten die Verfasser wieder aufgeben, weil die Körper nicht in genügender Reinheit, respective Beständigkeit, zu erhalten waren.

Zur Darstellung der zu analysirenden Verbindung bedienten sich die Verfasser des metallischen Rhodiums, welches zum Theil ziemlich

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie **260**, 314; von den Verfassern eingesandt.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **27**, 486

stark iridiumhaltig war, und erhitzten es nach dem Wöhler'schen Vorschlag, nachdem es mit dem doppelten Gewichte Chlornatrium gemischt war, im Chlorstrome. Diese Behandlung wurde in Porzellanschiffchen vorgenommen, welche in schwer schmelzbare Glasröhren eingeschlossen wurden. Die Erhitzung wurde schliesslich bis zur dunklen Rothgluth gesteigert und bis zum Schmelzen des ganzen Schiffcheninhalts fortgesetzt. Die weitere Behandlung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Jörgensen. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt, wobei das reine Metall eine himbeerrothe, das iridiumhaltige eine bräunliche Lösung lieferte. Durch längere Digestion mit Chlorammonium wurde das Iridium als Iridiumsalmiak abgeschieden. Die davon abfiltrirte Lösung wurde in Eiswasser abgekühlt und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Hierdurch wurde das Kochsalz ausgefällt. Nachdem dies durch Filtration entfernt war, wurde die Lösung zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz eines Ammoniaküberschusses fast zur Trockne verdampft. Die Masse wurde nun mit Salzsäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, erwärmt, wobei sich das Chloropurpureorhodiumchlorid ausschied. Dies wurde noch mehrmals durch Auflösen in heissem Wasser und Einfiltriren der Lösung in Salzsäure, die mit zwei Theilen Wasser verdünnt war, gereinigt. Zur Analyse wurde die bei 100 ^{0} C. getrocknete Substanz in fein zerriebenem Zustande [1]) in einem Porzellanschiffchen im Glasrohr im trocknen Wasserstoffstrome allmählich erhitzt und schliesslich eine Viertelstunde lang bei dunkler Rothgluth erhalten. Der Wasserstoff wurde hierauf durch Kohlensäure verdrängt und das Metall in dem Schiffchen zur Wägung gebracht.

Der entweichende Salmiak schied sich grossentheils als Sublimat in der Röhre ab. Den Rest desselben, sowie das entweichende Ammoniak fingen die Verfasser in einer vorgelegten Péligot'schen Röhre auf, welche mit Wasser, respective, wenn das Ammoniak bestimmt werden sollte, mit Salzsäure beschickt war.

Als maassgebend sahen die Verfasser die Metallbestimmung an; zur Controle der richtigen Zusammensetzung des Salzes führten sie in einigen Fällen die Bestimmung des Chlors, respective Ammons, aus, indem sie mit dem vorgelegten Wasser das Sublimat lösten, das Chlor mit Silber fällten und das Chlorsilber wogen, oder indem sie das Sublimat mit der vorgelegten Salzsäure ausspülten, die Lösung zur Trockne verdampften und das Chlorammonium bei 90—95 ^{0} trockneten, worauf es gewogen wurde.

---

[1]) Um Verstäubung zu vermeiden.

Die nachstehenden Bestimmungen wurden in 3 Reihen, d. h. mit Metall von drei Darstellungen ausgeführt. Reihe I ist mit aus stark iridiumhaltigem, Reihe II mit aus wesentlich reinerem, käuflichem Rohmetall hergestelltem und Reihe III mit solchem Salz ausgeführt, welches unter Benutzung von Metall dargestellt war, das aus dem Tetrakaliumrhodiumchlorid, respective dem Natriumrhodiumsulfat, wiedergewonnen war.

In 10 Versuchen wurden folgende Werthe erhalten:

Reihe	Versuch	Angewandte Substanz *g*	Gewogenes Rhodium *g*	Rhodium %	Atomgewicht (O = 15,96)
I.	1	1,8585	0,6496	34,953	102,715
I.	2	1,5560	0,5435	34,929	102,609 Min.
I.	3	1,5202	0,5310	34,930	102,610
II.	4	2,0111	0,7031	34,961	102,752
II.	5	1,8674	0,6528	34,958	102,737
II.	6	2,4347	0,8513	34,965	102,771
II.	7	2,3849	0,8338	34,962	102,755
II.	8	2,5393	0,8881	34,974	102,811 Max.
III.	9	1,4080	0,4920	34,943	102,671
III.	10	1,4654	0,5123	34,960	102,746
Summe resp. Mittel	[10]	19,0455	6,6575	34,954	102,718

Zur Berechnung sind für Chlor, Stickstoff und Wasserstoff die in der Zusammenstellung von Lothar Meyer und K. Seubert angegebenen Werthe benutzt.

Die Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum ergibt das Atomgewicht Rh = 102,652, also nur eine in die Fehlergrenzen der Bestimmung fallende Veränderung.

Die aus der Chlor- und Ammoniakbestimmung sich ergebenden Werthe bestätigen die Richtigkeit der aus der Metallbestimmung abgeleiteten Zahl

102,7,

welche mit der von Jörgensen gefundenen fast absolut übereinstimmt.

Zur Atomgewichtsbestimmung des Nickels und Kobalts hat Cl. Winkler[1]) Mittheilungen gemacht, deren Zweck es ist, die von ihm bei der Aequivalentgewichtsbestimmung der genannten Elemente[2])

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 890.
[2]) Diese Zeitschrift **6**, 18.

seinerzeit angewandte Methode der Abscheidung von Gold aus säurefreier Natriumgoldchloridlösung durch Nickel oder Kobalt als richtig nachzuweisen.

Den Anlass zu dieser Veröffentlichung bot die vorläufige Mittheilung von G. Krüss und F. W. Schmidt[1]) über ein neues, das Nickel und Kobalt stets begleitendes Element.

Diese Autoren hatten bei dem Versuch, die Winkler'sche Methode zur Atomgewichtsbestimmung von Nickel und Kobalt anzuwenden, beobachtet, dass durch diese Metalle nie reines, sondern stets Nickel, respective Kobalt, enthaltendes Gold abgeschieden werde. Beim Wiederauflösen und Ausfällen dieses Goldes durch schweflige Säure fanden dann Krüss und Schmidt die Erscheinungen, aus denen sie auf die Anwesenheit eines neuen Elementes schlossen.

Winkler weist nun nach, dass die von Krüss und Schmidt beobachtete Ausfällung unreinen Goldes[2]) immer eintritt, wenn man schlammiges oder überhaupt nicht wirklich geschmolzenes Nickel oder Kobalt zur Reduction der Goldlösungen anwendet und zwar deshalb, weil solches Metall niemals frei von Alkali erhalten werden kann, wie man leicht beim Auflegen desselben auf feuchtes rothes Lackmuspapier erkennt. Wirklich dichtes, geschmolzen gewesenes Metall zeigt jedoch, wie Winkler nachweist, niemals diese Erscheinung, sondern scheidet reines Gold aus. Es ist somit die Richtigkeit der ursprünglichen Winkler'schen Versuche bewiesen.

Auf den übrigen Inhalt der Abhandlung kann ich hier nur hinweisen.

Zur Atomgewichtsbestimmung des Wismuths sind in der Controverse[3]) zwischen Schneider und Classen von beiden Autoren[4]) weitere Veröffentlichungen erschienen, in welchen jeder seinen Standpunkt aufrecht erhält und die Darlegungen des anderen für nicht in allen Punkten zutreffend erklärt. Ich muss mich auf die Erwähnung dieser Publicationen beschränken.

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 340.

[2]) Ausser Nickel, respective Kobalt, konnte Winkler jedoch nie ein anderes Element in dem Gold nachweisen.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 395.

[4]) Schneider, Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **44**, 23; Classen ebenda **44**, 411.

Ueber die Beurtheilung von Glasgefässen zu chemischem Gebrauche. Die Einwirkung von Wasser auf Glas[1]).

Von

F. Mylius und F. Foerster.

A. Einleitung.

Während das Glas dem Laien als eine durch Luft und Wasser unveränderliche Substanz erscheint, wissen die Chemiker, dass diese Unveränderlichkeit nicht dauernd ist. Das Glas bedeckt sich an der Atmosphäre langsam mit einer Verwitterungsschicht und es wird in Berührung mit Wasser fortdauernd angegriffen, und zwar um so stärker, je mehr die Alkalisilicate darin vorwalten. Kali- und Natronwasserglas sind in der That am bekanntesten in der wässrigen Lösung.

Bei manchen analytischen Operationen sind die Verunreinigungen, welche die Chemikalien durch die Substanz der Glasgefässe erleiden, so störend, dass man sich der Platin- oder Porzellangeräthschaften bedienen muss. Dies ist jedoch häufig zu umständlich und oft gar nicht durchführbar.

Da es ein ideales, gegen die Reagentien völlig indifferentes Glas nicht gibt, so ist man darauf angewiesen, zu feineren Untersuchungen Geräthe aus möglichst gutem Glase zu benutzen. Dank den Untersuchungen hervorragender Forscher sind gegenwärtig die Principien, nach denen widerstandsfähige Gläser herzustellen sind, der Hauptsache nach bekannt. Es ist besonders das Verdienst Rudolph Weber's, das Verhältniss der Zusammensetzung des Glases zu seiner Löslichkeit aufgeklärt zu haben. Obwohl, wie die neu erschienenen Untersuchungen

[1]) Die folgende Experimentaluntersuchung wurde von den Verfassern im Auftrage der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt und in etwas knapperer Form bereits in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1891, S. 311 abgedruckt.

von Weber[1]) und Sauer[1]) zeigen, die Arbeiten auf diesem Gebiete noch nicht abgeschlossen sind, weiss man doch, dass es zur Erzeugung guter Gläser darauf ankommt, den Alkaligehalt im Glase genügend zu vermindern und das richtige Verhältniss zwischen dem Kalk und der Kieselsäure herzustellen; dem praktisch Erreichbaren ist aber insofern eine Grenze gesetzt, als mit der Abnahme des Alkaligehaltes die Glassorten schwerer schmelzbar werden und sich immer schwieriger zu Gefässen verarbeiten lassen. Es möge zum Beispiel daran erinnert werden, dass die Glasgefässe, welche Stas[2]) zu seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzte, nur mit grosser Mühe herzustellen waren.

Vielfach ist die Meinung verbreitet, dass besonders widerstandsfähige Glasgefässe aus Böhmen bezogen werden müssen. Gegenüber dem »Böhmischen« Glase verstand man unter »Thüringer« Glas leichter schmelzbare, weniger gute Glassorten. Eine solche Bezeichnungsweise, welche in früheren Jahrzehnten vielleicht am Platze war, besteht heute nicht mehr zu Recht. Einerseits können nicht alle aus Böhmen stammenden Hohlgläser als gute bezeichnet werden, andererseits gibt es in Thüringen und anderen Theilen von Deutschland eine ganze Reihe von Glashütten, deren Fabrikate dem besten böhmischen Glase an Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse gleichkommen. Neben diesen existiren im Handel freilich auch Gefässe, welche ihre schlechte Beschaffenheit schon nach kurzem Lagern durch einen dichten Beschlag von Sodakrystallen verrathen, und welche man auch für gröbere chemische Arbeiten nicht gern verwenden möchte.

Die Unterscheidung von guten und schlechten Glassorten hat stets besondere Schwierigkeiten gemacht. Die zahlreichen Glassorten, welche gegenwärtig zu wissenschaftlichen Geräthen Anwendung finden, gehören verschiedenen Typen an und lassen sich daher hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht mit einander vergleichen; man unterscheidet Silicatgläser, Boratgläser, Phosphatgläser. Unter den Silicatgläsern waren, abgesehen vom Wasserglase, neben den Kalk- und Thonerdegläsern die bleihaltigen Gläser schon lange im Gebrauch. In neuerer Zeit haben, dank der Wirksamkeit des glastechnischen Laboratoriums zu Jena, auch Zink, Baryum, Thallium etc. zur Herstellung werthvoller

---

[1]) R. Weber, Sprechsaal 1891 Nr. 14; R. Weber und E. Sauer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 70.

[2]) Stas, Chem. News **17**, 1.

Gläser Verwendung gefunden. Alle diese verschiedenen Glassorten werden von chemischen Reagentien bald mehr, bald weniger, angegriffen, und in diesem Sinne kann man sie nach ihrer Haltbarkeit in bessere und schlechtere Glassorten ordnen. Zur Herstellung von Gefässen für den chemischen Gebrauch kommen jedoch fast ausschliesslich die Kalk-Silicatgläser in Betracht und nur von diesen soll in unserer Mittheilung die Rede sein.

Zur Erkennung der Güte von Hüttengläsern hat sich als qualitative Probe die bekannte Salzsäurereaction von Rudolph Weber[1]) sehr nützlich erwiesen.

Versuche, die Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Glassorten quantitativ und zahlenmässig auszudrücken, sind schon oft gemacht worden, so von Emmerling[2]), Kreusler und Henzold[3]), Rieth[4]), Schwarz[5]), Schott[6]), Weber[7]) und auch von den Verfassern[8]). Bei diesen Versuchen wurden gewöhnlich die Mengen von Glassubstanz dem Gewichte nach bestimmt, welche bei der Berührung gleicher Oberflächen der Gläser mit Wasser und verschiedenen Reagentien bei erhöhter Temperatur in Lösung gingen. Dieser Weg ist sehr umständlich und führt bei einander nahe stehenden Glassorten nicht immer zu einem unzweideutigen Ergebniss, da es eines sehr starken Angriffs der Glasoberfläche bedarf, um wohl definirbare Mengen der gelösten Stoffe zu erhalten. Gefässe, welche man zu solchen Versuchen verwendet, werden durch den starken Angriff der Oberfläche nicht selten zerstört.

Bei der Beurtheilung der Brauchbarkeit von Gefässen kommt zwar zunächst die Beschaffenheit der Glassorte selbst in Betracht, aber man hat hier auch besonders mit der Veränderlichkeit der Oberflächen zu rechnen. Die Oberflächen von Glasgegenständen verändern sich bekanntlich leicht, und es ist der Fall möglich, dass ein Glasgefäss für

1) R. Weber, Dingler's polyt. Journ. **171**, 129.
2) Emmerling, Annal. d. Chem. u. Pharm. **150**, 257.
3) Kreusler und Henzold, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 34.
4) Rieth, Zeitschr. f. Vermessungsw. **16**, 297.
5) Schwarz, Verhandl. z. Beförd. d. Gewerbfl. 1887, S. 204.
6) Schott, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **9**, 86.
7) R. Weber, Sprechsaal 1891, Nr. 14.
8) Mylius und Foerster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1092.

bestimmte Zwecke zunächst untauglich ist, nach längerer Benutzung aber dazu brauchbar wird. Die Versuche von R. Fresenius[1]), sowie diejenigen von Emmerling[2]) zeigen, dass die verschiedenen Reagentien aus neuen Gefässen immer grössere Mengen fester Bestandtheile in Lösung bringen als aus gebrauchten.

Es muss erwünscht erscheinen, den jedesmaligen Zustand eines Glasgefässes durch eine Prüfung kennen zu lernen, welche keine so tief greifende Veränderung der Oberfläche bedingt, wie das andauernde Kochen der Gefässe mit Wasser.

Die Salzsäureprobe von Weber lässt sich für diesen Zweck nicht gut verwerthen, da man es mit dem Innern von Gefässen zu thun hat.

Eine Farbenreaction, welche der eine von uns früher in Vorschlag gebracht hat,[3]) erweist sich hier einigermaassen brauchbar. Die Gefässe werden eine bestimmte Zeit hindurch mit einer Lösung von Jodeosin in feuchtem Aether in Berührung gelassen; durch die Wirkung der Glassubstanz auf das in der Lösung enthaltene Wasser wird Alkali gebildet, welches eine äquivalente Menge Jodeosin fixirt. Nach Entfernung der Lösung erscheinen die Glasoberflächen je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger roth gefärbt; man kann also aus der Farbenintensität einen Schluss auf die Beschaffenheit der Oberfläche ziehen.

Diese Farbreaction, welche zu ihrer Ausführung immerhin einige Uebung bedarf, eignet sich zu quantitativen Bestimmungen in dieser Form nicht. Durch eine Umformung der Reaction ist es jedoch möglich, quantitativ verwerthbare Bestimmungen zu erhalten. Die Umformung besteht darin, dass man die Reactionen zwischen Glas, Wasser und ätherischer Eosinlösung nicht gleichzeitig, sondern nach einander vor sich gehen lässt; man bringt das Glas während einer bestimmten Zeit in Berührung mit Wasser und schüttelt die entstandene Lösung mit ätherischer Jodeosinlösung; die wässrige Schicht nimmt dabei um so mehr Eosin auf, je mehr Alkali darin vorhanden ist, und aus der Farbenintensität dieser Schicht erfährt man die Menge von Alkali, welche aus der angegriffenen Glasoberfläche gelöst wurde. Das Verfahren erlaubt also die kleinen Mengen alkalischer Stoffe zu bestimmen, welche kaltes Wasser aus dem Glase frei macht. Es unterscheidet sich demnach hinsichtlich seiner

---

[1]) Anleitung zur quantitat. Analyse, 6. Aufl. II., S. 797.
[2]) a. a. O.
[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 50.

Empfindlichkeit wesentlich von den früher üblichen gewichtsanalytischen Methoden der Glasprüfung.

Uebrigens haften dem Verfahren die Vorzüge und die Mängel aller colorimetrischen Methoden an; trotz der grossen Empfindlichkeit ist die erreichbare Genauigkeit keine sehr grosse; bei kleinen Werthen können Fehler bis zu 10 % des Gesammtergebnisses vorkommen; es soll aber sogleich noch an einen anderen wichtigeren Mangel der Methode erinnert werden. Es wird beabsichtigt, den Angriff zu beurtheilen, welchen Wasser und neutrale Flüssigkeiten auf das Glas ausüben. Bei der vorgeschlagenen Art der Prüfung wird die Brauchbarkeit des Gefässes nur nach den in Lösung gehenden alkalischen Bestandtheilen (Kali, Natron, Kalk) beurtheilt; die übrigen in Lösung gehenden Bestandtheile sind dagegen ausser Acht gelassen. Nun ist bei früheren Arbeiten[1]) gefunden worden, dass das Wasser aus dem Glase zwar vorwiegend Alkali aufnimmt, dass aber auch die Kieselsäure in der Lösung niemals ganz fehlt; dieselbe begleitet das Alkali in um so grösserer Menge, je höher die Temperatur der Digestion ist.

Verschiedene Sorten von Glas geben, je nach ihrer Natur und je nach den Bedingungen der Digestion, mehr oder weniger Kieselsäure ab; so fanden wir[2]) nach fünfstündigem Kochen von Glas mit Wasser das moleculare Verhältniss von Alkali zu Kieselsäure in der Lösung bei

Alkalireichem Glas	= 1 : 0,66
Schlechtem Thüringer Glas	= 1 : 0,21
Glas von Tittel & Co.	= 1 : 0,37
Glas von Gehlberg	= 1 : 0,91
Rheinischem Fensterglas	= 1 : 1
Bleikrystallglas	= 1 : 0,43
Jenaer Thermometerglas	= 1 : 0,83
Böhmischem Glas von Kavalier . .	= 1 : 1,6
Grünem Flaschenglas	= 1 : 1,1

Bei den einzelnen Glassorten entspricht daher der gleichen Menge in Lösung gegangener Alkalien nicht die gleiche Menge der aufgelösten Glassubstanz (als Alkali + Kieselsäure gedacht). Die Vergleichung der Löslichkeit nach der geschilderten Methode würde daher nicht genau

[1]) Warburg und Ihmori, Wiedemann's Ann. d. Phys. und Chemie **27**, 481; ferner Mylius und Foerster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1092.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1111.

sein. Bei der Anwendung des kalten Wassers fällt dieser Umstand jedoch nicht besonders schwer in's Gewicht, da hier, wie wir gefunden haben, fast nur Alkali gelöst wird. Selbst bei dem Wasserglase, in welchem auf 1 Molecül Natron 3—4 Molecüle Kieselsäure kommen, fanden wir nach neuntägiger Behandlung mit Wasser von etwa 20° in der Lösung auf 1 Molecül Natron nur 0,32 Molecüle Kieselsäure. Man wird also im Allgemeinen die Menge des von einem Glase abgegebenen Alkalis als ein Maass für dessen Angreifbarkeit ansehen dürfen.

In den letzten Monaten sind auch von E. Pfeiffer[1]) und von F. Kohlrausch[2]) umfangreiche Arbeiten erschienen, welche das Studium der Wirkung von Wasser auf Glas zum Gegenstand haben. Die genannten Autoren lassen, wie es bei unseren Versuchen geschieht, zumeist Wasser von gewöhnlicher Temperatur einwirken und ermitteln dann das elektrische Leitungsvermögen der Lösung. Im Wesentlichen wird hier dasselbe erreicht werden wie durch unsere alkalimetrische Bestimmung, da die Erhöhung des Leitungsvermögens nahezu proportional dem Gehalt der Lösung an alkalischen Bestandtheilen ist, und die Leitungsvermögen äquivalenter Mengen von Kali- und Natronlösung sich nur um etwa 10 % unterscheiden. Die grosse Exactheit, mit welcher das elektrische Leitungsvermögen einer Lösung bestimmt werden kann, gereicht der Methode gewiss zum Vortheil. Die von Pfeiffer längere Zeit hindurch angestellten Dauerversuche hätten kaum nach einem anderen Verfahren mit der gleichen Genauigkeit und Sicherheit durchgeführt werden können. Es besteht jedoch auch hier, noch mehr wie bei dem von uns vorgeschlagenen chemischen Verfahren, der Uebelstand, dass aus den erhaltenen Werthen nicht die Gesammtsumme der gelösten Glasbestandtheile sicher gefolgert werden kann; Kohlrausch schlägt daher vor, für die Lösung einer jeden einzelnen Glassorte das Verhältniss des gefundenen Leitungsvermögens zu der Gewichtsmenge der aufgelösten Glassubstanz ein für allemal zu bestimmen. Man würde dann bei späteren Versuchen mit dem gleichen Glase durch Multiplication mit dem so erhaltenen Factor aus dem Leitungsvermögen die Summe der aufgelösten Glasbestandtheile berechnen können. Kohlrausch selbst macht jedoch darauf aufmerksam, dass diese Factoren je nach den Versuchsbedingungen sehr wechseln.

---

[1]) E. Pfeiffer, Wiedemann's Annalen **44**, 239.

[2]) F. Kohlrausch, Wiedemann's Annalen **44**, 577. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3560.

Der genannte Forscher schliesst sich bei der vergleichenden Prüfung verschiedener Glassorten früheren Beobachtern insofern an, als er das Glas in Gestalt möglichst feiner Pulver auf Wasser einwirken lässt. Auf das Messen der Oberflächen muss hierbei von vornherein verzichtet werden, und die Pulver verschiedener Glassorten können, wie der Verfasser zugibt, ohne dass man es ihnen anmerkt, hinsichtlich der mittleren Grösse des Korns ungleich ausfallen. Wir hatten früher versucht, durch Anwendung von Sieben zu groben Pulvern von gleicher Oberfläche zu gelangen, aber selbst bei diesem mühevollen Verfahren gelingt dies auch mit der äussersten Sorgfalt nicht vollkommen. Aus diesem Grunde haben wir geglaubt, von der Anwendung der Glaspulver Abstand nehmen zu müssen, namentlich wenn es sich um die Vergleichung einander nahe stehender Glassorten handelt. Es sei uns noch erlaubt darauf hinzuweisen, dass bei dem Auslaugen feiner Glaspulver die Lösungen gegenüber dem Alkali viel stärker mit Kieselsäure beladen werden als dies bei der Berührung glatter Oberflächen mit Wasser der Fall ist. Der Grund dafür liegt darin, dass in einem mit Wasser durchfeuchteten Glaspulver sich bald eine concentrirte Alkalilösung bildet, welche grosse Mengen von Kieselsäure hydratisirt und zu Wasserglas löst, während in einem mit Wasser gefüllten Gefässe die an der Oberfläche der Gläser entstandene concentrirte Alkalilösung sehr bald durch Diffussion verdünnt wird und daher kaum lösend auf die Kieselsäure einwirkt.

Das Zusammenbacken der Glaspulver, welches Kohlrausch bei seinen Versuchen beobachtet hat, hängt mit dieser Thatsache zusammen. Der Kitt, welcher die einzelnen Glaspartikel des feuchten Bodensatzes vereinigt, besteht aus wasserhaltigem Glase. Wie wir früher gezeigt haben[1]), erhält man die Erscheinung am reinsten, wenn man mit fein gepulvertem Kaliwasserglas arbeitet; dasselbe bildet sich, mit Wasser durchfeuchtet, unter Wärmeentwickelung schon nach wenigen Stunden zu einer homogenen, durchscheinenden, steinharten Masse um, welche etwa 50 % Wasser enthält und im Wasser viel leichter löslich ist als das wasserfreie Glas. Auch an einigen kalkhaltigen und kalireichen Gläsern haben wir ähnliche Beobachtungen früher beschrieben und, wie wir glauben, in ausreichender Weise erklärt.

Wir sind auf diese Erscheinungen hier näher eingegangen, um zu betonen, dass die Factoren, welche man bei unserem Verfahren anwenden

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1098.

müsste, um die Summe der gelösten Glasbestandtheile zu erhalten, viel niedriger und gleichartiger ausfallen würden, als sie Kohlrausch bei seinen Versuchen mit gepulvertem Glase gefunden hat. Bei der Schwierigkeit, diese Factoren zu bestimmen, haben wir einstweilen auf die Anwendung derselben verzichtet und zu Vergleichen nur die gefundenen Alkalimengen benutzt. Diese Alkalimengen vermögen wir aber nach unserem Verfahren durch die ihnen äquivalente Gewichtsmenge Natron auszudrücken; wir sind aber nicht im Stande, die einzelnen Bestandtheile der Lösung ihrem Gewichte nach festzustellen; wir bestimmen also weniger die Löslichkeit der Gläser als deren Angreifbarkeit; für letztere aber wird durch die bei unseren Versuchen gefundenen Zahlen und wohl auch durch die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der Lösungen ein unmittelbarer Anhalt gewonnen. Hierbei muss bemerkt werden, dass die gleiche Angreifbarkeit mehrerer Glassorten nicht die Abgabe gleicher Gewichtsmengen der Glasbestandtheile bedingt; es können beispielsweise ein Kali- und ein Natronglas gleich angreifbar sein, und doch wird die absolute Menge der von ersterem gelösten Bestandtheile grösser sein als von letzterem, da eben Kali ein höheres Moleculargewicht besitzt als Natron. Es wird eine Beurtheilung der Glasgefässe sich bald unter dem einen, bald unter dem anderen Gesichtspunkte als wünschenswerth herausstellen.

Bei unseren Versuchen gingen wir darauf aus, eine sichere Vergleichung und Beurtheilung von Glasgefässen zu erreichen; dafür war es in erster Linie unerlässlich, im Allgemeinen die Beschaffenheit und die Veränderung der Oberflächen von Glasgefässen beim Gebrauch zu studiren. Ueber die Beobachtungen, welche wir mit Hülfe unserer Methode bisher gemacht haben, wird im Nachfolgenden berichtet werden.

Die Frage, ob man im Stande ist, aus der Beschaffenheit der Oberfläche eines geblasenen Glasgefässes einen sicheren Schluss auf die Substanz des Glases selbst zu ziehen, bedarf einer eingehenden Prüfung, mit der wir noch beschäftigt sind.

B. Die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali mit Hülfe von Jodeosin und Aether.

Das aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezogene Jodeosin oder Erythrosin von der Zusammensetzung $C_{20}H_8J_4O_5$ stellt ein ziegelrothes Pulver vor, welches sich in verdünnter Alkalilösung ohne merkliche Fluorescenz mit rosenrother Farbe löst. Das käufliche Präparat

enthält als Verunreinigung kleine Mengen fremder Stoffe, deren Alkalilösung einen blauvioletten Farbenton zeigt. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisiren des Natronsalzes aus Alkohol und Abscheidung des Farbstoffes aus der Lösung des Natronsalzes mit Hülfe von Salzsäure.

Das reine Jodeosin ist wesentlich heller gefärbt als das käufliche Product; es ist fast unlöslich in absolutem Aether, Benzol, Petroleumäther, Chloroform, leichter löslich in Aceton, in Alkohol und in wässrigem Aether. Uebersättigte Lösungen kann man durch Ausschütteln von frisch gefälltem amorphem Farbstoff mit Aether erhalten. Bei dem Stehen der Lösung lagert sich der überschüssige Farbstoff in kleinen, orangegelben Krystallen von rhombischen Umrissen ab.

Das Jodeosin hat bis jetzt, wie es scheint, keine Anwendung in der Alkalimetrie gefunden; wenn seine Benutzung in der gebräuchlichen Weise erfolgt, verhält es sich freilich wie ein schlechter Indicator. Fügt man zu einer Alkalilösung eine Spur Jodeosin und neutralisirt mit Normalsalzsäure, so erfolgt der Farbenübergang von Rosa in Orangegelb mit unerwünschter Langsamkeit, und es ist ein entschiedener Ueberschuss von Säure nothwendig, um die Reaction zu vollenden. Die Anwendung des Farbstoffes als Indicator wird erst möglich, wenn man die Titration in einem Schüttelgefässe bei Gegenwart von Aether vornimmt. Man kann dann den neutralen Punkt sehr scharf erkennen, da der geringste Ueberschuss von Säure beim Schütteln die anwesende kleine Menge Eosin aus der wässrigen in die ätherische Schicht übergehen lässt. Die erstere erscheint dann (fast) farblos.

Titration mit Tausendstel-Normallösungen.

Bei der Bestimmung grösserer Mengen von Alkali, welche man mit Normal- oder Zehntel-Normallösungen ausführt, liegt kein Grund vor, sich des genannten Verfahrens zu bedienen; die Anwendung der gebräuchlichen Indicatoren in wässriger Lösung ist wesentlich bequemer. Man kann auf dem gewöhnlichen Wege, wie bekannt, Titrationen mit Hundertstel-Normallösungen noch mit einiger Sicherheit ausführen. Hier ist aber auch die Grenze erreicht. Mit Hülfe von Jodeosin und Aether gelingt aber auch die Titration mit Tausendstel-Normallösungen noch mit grosser Schärfe. Zur Herstellung von Tausendstel-Normallösungen muss man reines, oder wenigstens neutralisirtes Wasser verwenden, weil anderenfalls die aus den gläsernen Aufbewahrungsgefässen des Wassers

stammenden alkalischen Verunreinigungen schon wesentlich stören. In Gefässen aus gutem Glase sind Tausendstel-Normallösungen einige Zeit haltbar. Die Titration führt man zweckmässig in einem Stöpselfläschchen aus, indem man 50—100 *cc* der zu untersuchenden wässrigen Flüssigkeit entsprechend mit 10—20 *cc* einer ätherischen Jodeosinlösung schüttelt, welche nicht mehr als 2 *mg* des Farbstoffs im Liter enthält. Eine solche Lösung, welche fast farblos erscheint, kann leicht durch Verdünnen der weiter unten zu erwähnenden ätherischen Eosinlösung erhalten werden. Ist freies Alkali vorhanden, so erscheint nach dem Schütteln die untere Schicht rosa gefärbt, während sie nach der Neutralisation durch Säure wieder farblos wird. Man vollendet die Titration am besten durch abermaliges Hinzufügen von so viel Alkalilösung, dass eben eine deutliche Rosafärbung eintritt; der kleine Ueberschuss von etwa 0,2 *cc*, welcher dies bewirkt hat, ist dann von der im Ganzen gebrauchten Menge Alkalilösung in Abzug zu bringen. Dies Verfahren ist auch anwendbar bei Gegenwart von Kohlensäure; man ist daher zum Beispiel im Stande, mittelst desselben die Alkalinität von Brunnenwasser zu bestimmen.

Colorimetrische Alkalibestimmung.

Die Titration mit Tausendstel-Normallösungen gestattet noch mit einiger Sicherheit in 100 *cc* Wasser die Bestimmung von Alkalimengen, welche 0,1 *mg* Na_2O äquivalent sind. Für kleinere Mengen gestaltet man zweckmässig die obige Methode zu einer colorimetrischen um. Eine solche kann man mit Hülfe von Jodeosin auf Grund folgender Thatsachen gewinnen: Schüttelt man eine wässrige, sehr verdünnte Alkalilösung mit einer ätherischen Eosinlösung, deren Eosingehalt dem Alkali gegenüber im Ueberschuss ist, so färbt sich die Alkalilösung unter Bildung von Eosinalkali, je nach der Menge an vorhandenem Alkali, mehr oder weniger stark rosa. Aus der Intensität der erhaltenen Färbung kann man also einen Rückschluss auf die Menge des in der Lösung enthaltenen Alkalis ziehen. Dazu ist aber nothwendig, dass man in ganz bestimmter Weise arbeitet. Man hat namentlich auf die Reinheit des anzuwendenden Wassers und Eosins, auf den Gehalt der ätherischen Lösung an Farbstoff und auf die mit einander in Berührung kommenden Volumina der beiderseitigen Lösungen zu achten. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass alle benutzten Gefässe aus sehr gutem

Glase sein müssen, damit nicht während der Operation durch Abgabe von Alkali ein Fehler in die Bestimmung eingeführt wird.

Die bei dem colorimetrischen Verfahren inne zu haltenden Bedingungen ergeben sich aus dem Verhalten des Jodeosins und seiner Alkalisalze zu Wasser und Aether.

Das freie Jodeosin ist in reinem Wasser nicht vollkommen unlöslich, sondern löst sich darin in geringem Maasse auf, und zwar mit derselben Rosafärbung, welche die verdünnte alkalische Lösung zeigt; diese Färbung bleibt sogar noch bestehen, wenn der wässrigen Eosinlösung eine kleine Menge Säure hinzugefügt wird. Vermuthlich ist der Grund dieser Erscheinung der, dass durch Wasser ein rosa gefärbtes Eosinhydrat gebildet wird, welches sich mit rother Farbe in Wasser löst, während das gelbe Jodeosin, wie es durch überschüssige Säuren gefällt wird oder sich in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln auflöst, die wasserfreie Modification des Farbstoffes darstellt.[1])

Da ferner auch bei Gegenwart überschüssigen Eosins stets nur ein neutrales Salz desselben, wie zum Beispiel $C_{20}H_6Na_2J_4O_5$, entsteht und niemals ein saures, wie sich zeigen liess, so müsste aus der Menge gelösten Eosins in einfachster Weise sich die Menge des in der Lösung vorhandenen, daran gebundenen Alkalis ergeben. Dies ist jedoch nicht genau der Fall.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass verdünnte Alkalilösungen der ätherischen Eosinlösung etwas weniger Farbstoff entziehen, als für sie zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich wäre. Wir erklären uns diesen Umstand damit, dass auch die neutralen Alkalisalze des Jodeosins in Wasser nicht völlig beständig sind und gemäss der geringen, vom Wasser ausgeübten Zerlegung eine kleine Menge von freiem Eosin an Aether abgeben.

Die Herstellung der zur colorimetrischen Alkalibestimmung erforderlichen Lösungen setzt zunächst die Beschaffung reinen Aethers voraus. Der käufliche Aether ist gewöhnlich sauer. Die Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge. Ausser den Säuren werden hierbei auch andere Verunreinigungen, zum Beispiel die von Legler[2]) mit so grosser Sorg-

[1]) Die Erklärung dieser Erscheinung nach der elektrischen Dissociationshypothese siehe Zeitschr. f. physikal. Chemie **9**, 85.

[2]) Legler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 3343.



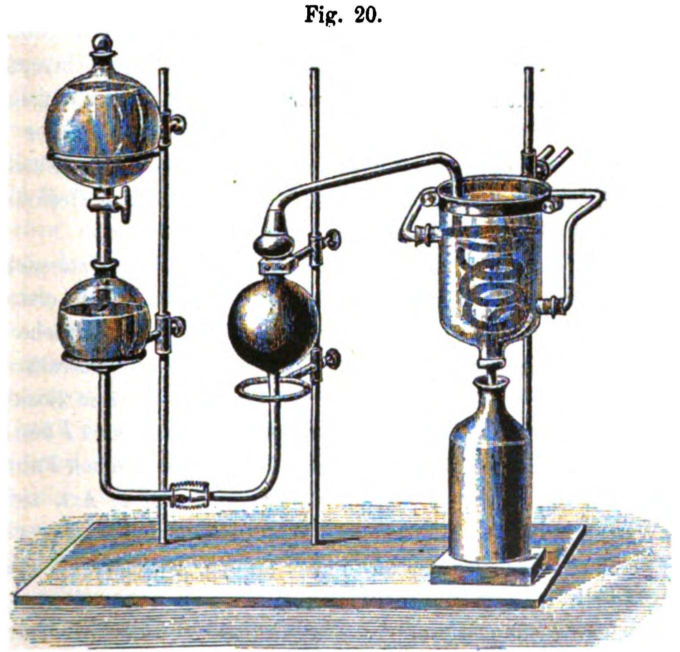
falt untersuchten Träger des Wasserstoffsuperoxyds, entfernt. Der abgetrennte Aether wird dann noch einmal mit Wasser geschüttelt und über Wasser aufbewahrt, da er nur in wasserhaltigem Zustande zur Anwendung gelangt. Man ist dann leicht im Stande, eine Spur Säure, welche nach längerer Zeit wieder entstanden ist, durch Umschütteln der Mischung zu beseitigen. Die Säurebildung erfolgt übrigens nur sehr langsam, sodass sie während der Dauer einer Operation keinen Fehler veranlassen kann. Zur Herstellung der ätherischen Eosinlösung löst man 0,1 *g* des zerriebenen und bei 100° getrockneten Farbstoffes in 1 *l* wässrigem Aether. Das Lösen erfordert mehrere Stunden. Fügt man zu der Lösung einige Cubikcentimeter Wasser, so müssen diese nach dem Schütteln einen rothen Farbenton annehmen, zum Beweise der Abwesenheit von Säure. Man braucht ausserdem zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmungen noch eine alkalische Eosinlösung. Dieselbe wird hergestellt, indem man 0,01 *g* Jodeosin in einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge (man braucht 0,24 *cc* und verwendet zweckmässig 0,4 *cc* Zehntelnormal-Natronlauge) löst und die Lösung auf 1 *l* mit Wasser verdünnt. Dieselbe bleicht mit der Zeit am Licht; sie ist daher in braunen Flaschen an dunklem Orte aufzubewahren und ist dann monatelang haltbar.

Für unsere Versuche war es, wie schon bemerkt, unerlässlich, dass wir uns neutrales Wasser verschafften. Zur Erreichung dieses Ziels wurde ein Destillationsapparat folgender Construction benutzt: Ein runder Kolben aus Platin von 200 *cc* Inhalt ist nach oben zu durch einen helmartigen Aufsatz mit der Kühlschlange verbunden; dieselbe besteht ebenfalls aus Platin, sodass das Wasser während der Destillation mit keinem anderen Stoffe in Berührung kommt. Der Kolben wird durch einen Ringbrenner erhitzt. Nach unten zu läuft das Gefäss in ein rechtwinkelig gebogenes Platinrohr aus, welches an passender Stelle mit dem ebenfalls rechtwinkelig gebogenen Ausflussrohre eines Glaskolbens durch einen Schliff vereinigt ist. Beide Gefässe befinden sich in gleicher Höhe, sodass der Wasserstand im Glasgefässe denjenigen im Platingefässe anzeigt. Ein fortwährendes Zuströmen von Wasser während der Destillation wird durch ein grösseres Mariotte'sches Gefäss bewirkt, dessen Ausflussrohr auf dem constant zu haltenden Niveau mündet. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus Fig. 20 (S. 253) ersichtlich. Der Apparat erlaubt, wie man sieht, ohne Unterbrechung beliebig grosse Mengen von Wasser aus kleinem Platingefässe zu destilliren.

Wird der Apparat mit »destillirtem Wasser« gespeist, so ist das gewonnene Destillat, wenn es in einem Platingefäss aufgefangen wird, zwar frei von festen Bestandtheilen, enthält aber nachweisbare Mengen von Ammoniak. Um dasselbe zurückzuhalten, bedient man sich gewöhnlich eines kleinen Zusatzes von freier Schwefelsäure oder von sauren Sulfaten.

Bei unseren Versuchen haben 0,05 *g* reine Schwefelsäure vollkommen ausgereicht, um die flüchtigen Basen im Platinapparat zurück-

Fig. 20.



zuhalten, wenn das Destillat mehrere Liter betrug. Das so gewonnene Wasser nimmt nach sehr zahlreichen Versuchen bei der unten zu beschreibenden Form der colorimetrischen Prüfung für 100 *cc* soviel Eosin auf (0,054 *mg*), als 5,4 *cc* der alkalischen Eosinlösung entspricht.

Es könnte der Einwand gemacht werden, dass bei unserem Verfahren ein kleiner Theil der Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen übergegangen sei. Diesen Einwand haben wir dadurch zu entkräften gesucht, dass wir das mit Schwefelsäure destillirte Wasser in dem gleichen Apparate noch einmal mit reinem Natron destillirten. Wieder-

holte Versuche haben ergeben, dass das so gewonnene Wasser ungefähr den gleichen Eosinwerth zeigt, wie das mit Schwefelsäure destillirte. Die bei der Eosinprüfung erhaltene Färbung entsprach nämlich im Mittel 5,9 *cc* der alkalischen Eosinlösung; die Differenz von 0,5 *cc*, welche bei der Prüfung der beiderseitigen Destillate zu Tage trat, entspricht sehr nahe dem mittleren Fehler der Methode, sodass man es als bewiesen annehmen darf, dass ein irgendwie nennenswerther Uebergang von Schwefelsäure oder von Natron in das Destillat nicht stattfindet; wenn überhaupt eine Spur Schwefelsäure mit übergeht, so beträgt dieselbe jedenfalls weniger als ein Hundertmillionstel des Wassers.

Auf die Verunreinigungen, welche das Wasser beim Abtropfen aus der umgebenden Luft aufnimmt, sind wir bisher nicht näher eingegangen. Wir möchten ein Wasser »neutral« nennen, welches bei der Eosinprüfung nach unserem Verfahren so gefärbt wird, wie eine Flüssigkeit, welche auf 100 *cc* 5,65 *cc* (das Mittel der obigen beiden Bestimmungsreihen) der alkalischen Jodeosinlösung enthält.

Bei der Ausführung der feineren alkalimetrischen Untersuchungen ist es oft unbequem, wenn man das reine Wasser sich erst durch Destillation beschaffen soll. Es genügt meistens, das gewöhnliche destillirte Wasser durch Hinzufügen von Schwefelsäure zu neutralisiren, so dass der »Eosinwerth« des neutralen Wassers (5,6—5,7 *cc* Eosinlösung auf 100 *cc* Wasser) erreicht wird. Zur Neutralisation von 1 *l* destillirten Wassers, welches im Glasballon aus der Kahlbaum'schen Fabrik geliefert wird, gehören 0,2—0,3 *mg* Schwefelsäure. Diese Art, sich neutrales Wasser herzustellen, hat sich für die unten zu besprechenden Glasprüfungen vortrefflich bewährt; es ist aber zu bemerken, dass das Wasser täglich auf's Neue neutralisirt werden muss, weil es immer wieder Alkali aus dem gläsernen Aufbewahrungsgefässe aufnimmt.

Die Ausführung der colorimetrischen Bestimmungen gestaltet sich nun am besten folgendermaassen: In einen kugeligen Scheidetrichter von etwa 150 *cc* Inhalt bringt man 100 *cc* der zu prüfenden Flüssigkeit, fügt 20 *cc* der ätherischen Eosinlösung hinzu und schüttelt kräftig um. Dabei vermehrt sich die wässrige, nunmehr geröthete Schicht durch Aufnahme von Aether auf 110 *cc*. Nach einigen Minuten lässt man sie in einen zweiten gleichen Scheidetrichter fliessen und schüttelt sie darin mit 10 *cc* wässerigem Aether, um den grössten Theil des beim ersten Ausschütteln vom Wasser aufgenommenen freien Eosins wieder zu entfernen. Die zum zweiten Mal ausgeschüttelte Lösung

sammelt man schliesslich, um sie nun mit einer Eosinalkalilösung von bekanntem Gehalte zu vergleichen. Eine solche Vergleichslösung stellt man sich aus einer Anzahl Cubikcentimeter der oben genannten alkalischen Jodeosinlösung durch Verdünnen mit Wasser her. Zur Vergleichung eignen sich am besten Lösungen, deren Färbung 10—20 *cc* der Urlösung in 100 *cc* entspricht, und Flüssigkeitsschichten von 5—15 *cm* Höhe. Bei dem geringen Umfange dieser Zahlen wird man natürlich häufig in die Lage kommen, die gefärbte Lösung in geeigneter Weise verdünnen zu müssen. Hierbei sowohl, wie bei der Abmessung der Vergleichslösung wird man sich zu erinnern haben, dass die zum Vergleich gelangende Flüssigkeitsmenge 110 *cc* beträgt. Für die Zwecke der Vergleichung hat sich das Wolff'sche Colorimeter[1]) gut bewährt, bei welchem die Einstellung zweier Lösungen auf Farbengleichheit durch Regulirung der Schichtenhöhe erreicht wird.

In Betreff der Berechnung der Bestimmungen, welche nach dem eben beschriebenen Verfahren ausgeführt werden, wurde bereits erwähnt, dass aus der Rothfärbung der ausgeschüttelten Lösung durch Vergleich mit einer gleich stark gefärbten Lösung von eosinsaurem Natron bestimmten Gehaltes auf die in ihr enthaltene Alkalimenge nicht direct geschlossen werden darf. In die wässrige Schicht geht, wie erwähnt, etwas freies Eosin mit über und bleibt auch zum Theil noch darin nach dem zweiten Ausschütteln mit wässrigem Aether; diese Aufnahme wird aber überwogen von der Abgabe des Eosins an den Aether infolge der hydrolytischen Spaltung der eosinsauren Alkalisalze. Beide Einflüsse lassen sich nicht berechnen, und es ergibt sich die Nothwendigkeit, die aus der beobachteten Rothfärbung direct berechnete Menge Alkali noch mit einem empirischen Factor zu multipliciren, um die wirklich vorhandene Alkalimenge zu ermitteln. Zum Zweck der Auffindung eines solchen Factors wurde eine Reihe von Bestimmungen mit wechselnden Mengen einer Sodalösung, welche 1,0 *mg* Na_2O im Liter enthielt, durchgeführt. Es ergab sich zunächst, dass bei Anwendung aller durch die Empfindlichkeit der Methode gebotenen Sorgfalt unter gleichen Bedingungen auch gleiche Resultate erhalten wurden; die gefundenen Zahlen zeigen aber, wie kaum anders zu erwarten war, nicht unerhebliche Abweichungen unter einander, welche bis auf 10 %

---

[1]) Vergl. G. H. Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse, Hamburg und Leipzig 1891.

vom Gesammtwerth sich belaufen können. Die folgende Tabelle enthält die für jeden Fall aus einer Reihe von Einzelbestimmungen entnommenen Mittelwerthe;

Angewandte Mengen Na_2O in Tausendstelmilligrammen auf 100 *cc*	Die beobachtete Färbung entspricht Cubikcentimetern Eosinlösung	Der Färbung würden Tausendstelmilligramme Na_2O entsprechen
0	5,6	—
10	14,5	6,6
15	20,5	11,0
20	25	14,3
25	31	18,8
40	45	29,1
60	66	44,7
80	86	59,5
100	104	72,8

Man ersieht aus der vorstehenden Uebersicht zunächst, dass die Zunahme der beobachteten Rothfärbung ungefähr den vorhandenen Alkalimengen entspricht. Man findet in der dritten Spalte diejenigen Mengen von Natron verzeichnet, welche anwesend sein müssten, wenn alles Alkali als neutrales eosinsaures Natron vorhanden wäre, wenn also 1 *cc* der Eosinlösung der äquivalenten Menge Natron, nämlich 0,00074 *mg* Na_2O entspräche; die Anzahl der hierbei in Rechnung gezogenen Cubikcentimeter ist die beobachtete, abzüglich der von reinem Wasser erforderten 5,6 *cc* Eosinlösung, da nur diese Differenz auf das anwesende Alkali zurückgeführt werden kann. Man bemerkt, dass die auf solche Weise berechneten Alkalimengen sehr annähernd denselben Bruchtheil der wirklich vorhandenen, nämlich im Mittel 72,4 % derselben ausmachen. Um nun diese 72,4 Theile auf 100 umzurechnen, muss man sie mit $\frac{100}{72,4} = 1,38$ multipliciren.

Thatsächlich entspricht also 1 *cc* der alkalischen Eosinlösung:

0,00102 *mg* Na_2O,
0,00154 « K_2O,
0,00056 « NH_3,
0,00189 « CaO.

Ein Beispiel mag das Gesagte erläutern. In obiger Uebersicht finden wir einmal, dass die beobachtete Färbung 45 *cc* Eosinlösung entspricht; da der »Eosinwerth« des Wassers allein = 5,6 *cc* ist, so ist die dem Alkali entsprechende Färbung 39,4 *cc* Eosinlösung entsprechend. Wäre alles Alkali als neutrales, eosinsaures Natron vorhanden, so würde 1 *cc* Eosinlösung = 0,00074 *mg* Na_2O sein; thatsächlich entspricht aber 1 *cc* dem 1,38fachen dieser Alkalimenge, also 0,00102 *mg* Na_2O; also entsprechen 39,4 *cc* 0,0402 *mg* Na_2O; angewandt waren 0,0400 *mg* Na_2O.

In wie weit man in der eben dargelegten Weise zwischen zugesetzten und wiedergefundenen Alkalimengen zu einer Uebereinstimmung gelangt, zeigen folgende Uebersichten:

Kali

angewandt	wiedergefunden
15,16	14,2
30,32	32,1
60,64	58,9
90,96	88,3
151,6	160,1

Ammoniak

angewandt	wiedergefunden
10,96	11,4
21,92	20,4
54,84	55,4

Die Zahlen bedeuten Tausendstelmilligramme und zeigen, dass der für Natron ermittelte Factor auch für Kali und Ammoniak genügend genau ist. Aus Allem aber ergibt sich, dass man nach unserer colorimetrischen Methode noch 0,005 *mg* Alkali mit einiger Sicherheit zu bestimmen vermag. Auch bei dieser Methode erwies sich die Anwesenheit der Kohlensäure als belanglos. Selbst ein mässiger Ueberschuss dieser Säure stört die zu erhaltenden Resultate nicht.

C. Anwendung der Methode zur Untersuchung der Löslichkeit des Glases.

In Bezug auf die Anwendung der geschilderten Methode für die Prüfung des Glases muss zunächst daran erinnert werden, dass das Jodeosin mit allen alkalischen Bestandtheilen des Glases, welche an das Wasser abgegeben werden, reagirt, nämlich mit Natron, Kali, Kalk (Magnesia und Zinkoxyd). Man vermag daher nicht anzugeben, wie viel von den einzelnen Bestandtheilen die Lösung enthält. Da die genannten Stoffe sich aber im Verhältniss der Aequivalente in den Eosinverbindungen vertreten, so vermag man die Summe der alkalischen Bestandtheile durch die ihr äquivalente Menge Natron auszudrücken. Man erhält so immer Zahlen, welche direct mit einander vergleichbar sind und welche der Alkalität der Lösung entsprechen ohne Rücksicht darauf, durch welche Betandtheile dieselbe bedingt ist. Auch bei den Glassorten, welche nur Kali enthalten, ist dieser Gebrauch zulässig. Mit demselben Rechte könnte man natürlich die Gesammtalkalinität jedesmal durch die äquivalente Menge Kali ausdrücken.

Als ein praktisches Ziel der Arbeit hatten wir uns zunächst vorgenommen, das beste im deutschen Handel befindliche, zu chemischen Geräthen verarbeitete Glas herauszufinden. Zu diesem Zwecke wurden von angesehenen Handlungen aus einer Reihe der wichtigsten Städte Deutschlands sowohl Kolben als Flaschen zur vergleichenden Prüfung durch die Reichsanstalt bezogen. Die Handlungen waren ersucht worden, die besten ihnen zugänglichen Glassorten zu liefern und die Hütte anzugeben, in welcher die Gefässe hergestellt waren.

Sowohl die Kolben als die Flaschen hatten einen Rauminhalt von 250—300 *cc*; die ersteren waren kugelig, die letzteren cylindrisch, so dass die benetzten Oberflächen sehr angenähert gemessen werden konnten.

Mit den beiden Gattungen von Gefässen wurden folgende Versuche angestellt, aus denen wir uns zunächst über die Art des Angriffs des Wassers auf die Glasoberflächen unter verschiedenen äusseren Bedingungen unterrichten wollten, um später daraus die geeignetste Methode zur Vornahme einer Prüfung herzuleiten.

I. Die Kolben und Flaschen wurden durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser[1]) von den anhaftenden Verwitterungsproducten befreit und

---

[1]) Wenn von Wasser die Rede ist, so ist immer neutrales Wasser gemeint.

sodann 24 Stunden lang mit Wasser von etwa 20° in Berührung gelassen. Darauf wurde die Alkalinität der Lösung mit Hülfe der Eosinmethode bestimmt und auf die benetzte Oberfläche, welche gewöhnlich 200—300 Quadratcentimeter betrug, bezogen. Die Prüfung geschah zum Theil auf colorimetrischem Wege, zum Theil musste, namentlich bei den Flaschen, zu dem Titrationsverfahren gegriffen werden. Die angeführten Zahlen bedeuten die Menge des von 100 Quadratcentimeter Oberfläche abgegebenen Alkalis, ausgedrückt in Tausendstel-Milligrammen Natron.

Mehrere Exemplare von Gefässen derselben Sendung gaben uns, ebenso wie bei den später mitzutheilenden Versuchsreihen, bei wiederholten Bestimmungen immer annähernd die gleichen Werthe; die Zahlen beziehen sich also nicht nur auf ein einzelnes Gefäss, sondern auf das Verhalten der ganzen Lieferung und zeigen zunächst, wie grosse Unterschiede zwischen Gläsern vorkommen, welche im Handel als gut bezeichnet werden.

A. Kolben.		B. Flaschen.	
Bezeichnung	Alkali-abgabe	Bezeichnung	Alkali-abgabe
No. 1	5	No. I	23
„ 2	10	„ II	30
„ 3	12	„ III	31
„ 4	14	„ IV	42
„ 5	25	„ V	76
„ 6	53	„ VI	189
„ 7	66	„ VII	201
„ 8	66	„ VIII	339
„ 9	83	„ IX	498
„ 10	309		
„ 11	435		

II. Die oben bezeichneten Flaschen wurden nach der bereits genannten Behandlung wiederum mit Wasser 24 Stunden lang in Berührung gelassen, darauf entleert, abermals mit Wasser gefüllt, und diese Behandlung 4 Tage lang fortgesetzt. Bei der jedesmaligen Prüfung der entstandenen Lösung ergab sich das Verhalten des Glases zum Wasser während je eines Tages. Später dauerte die Behandlung der Gefässe mit Wasser je eine Woche, woraus man den Durchschnittswerth für einen Tag ableitete. Es ergab sich folgende Uebersicht, in welcher auch die Werthe für den ersten Tag mit verzeichnet sind;

Abgabe von Alkali aus 100 Quadratcentimeter Oberfläche an Wasser von 20° während 24 Stunden, ausgedrückt in Tausendstel-Milligrammen Natron[1].)

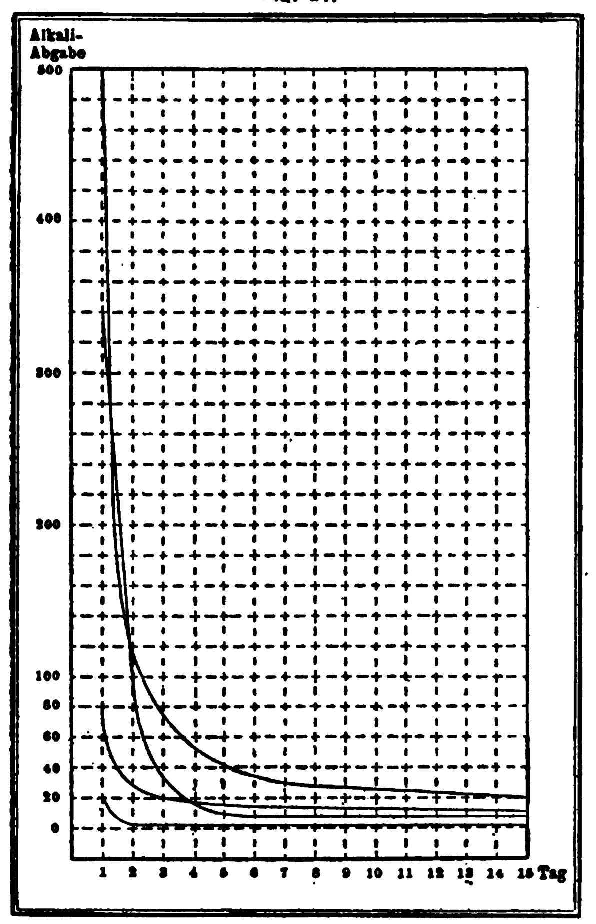
Nummer der Flaschen	1. Tag	2. Tag	4. Tag	5. bis 11. Tag Durchschnitt für den Tag	12. bis 18. Tag Durchschnitt für den Tag	19. bis 25. Tag Durchschnitt für den Tag
I	23	2,9	3,0	2,0	0,66	—
II	30	6,7	4,5	1,5	0,8	0,25
III	31	6,8	4,4	2,6	1,4	0,5
IV	42	16	11	8,0	5,2	2,8
V	76	28	21	15	10,9	5,3
VI	189	53	16	9	6,2	3,1
VII	202	65	20	11	8,8	4,5
VIII	340	101	16	9	6,9	3,9
IX	499	111	53	28	22,7	12,6

Diese Zahlen beweisen, dass die Abgabe alkalischer Bestandtheile, welche die Glassubstanz erfährt, am ersten Tage ausserordentlich viel grösser ist als an den folgenden Tagen. Wenn man die an einem Tage abgegebenen Mengen Alkali als Ordinaten, die Zeit der fortlaufenden Behandlung des Glases als Abscissen darstellt, so zeigen alle für die einzelnen Glassorten erhaltenen Curven zunächst einen sehr steilen Abfall und erleiden eine scharfe Biegung, von der aus sie allmählich in die wagerechte Richtung übergehen. In Fig. 21 (Seite 261) sind der besseren Uebersicht wegen nur wenige dieser Curven verzeichnet.

Es ist von Wichtigkeit, hervorzuheben, dass, obwohl die Abgabe alkalischer Bestandtheile im Laufe der Zeit täglich geringer wird, dennoch später die Unterschiede zwischen den einzelnen Glassorten noch eben so deutlich hervortreten wie am ersten Tage; nur erscheint die Reihenfolge der Gläser hier und da etwas verschoben. Dies tritt besonders deutlich hervor, wenn man den Werth für das Glas No. I als Einheit nimmt und die Werthe für die übrigen Gläser darauf bezieht; man erhält dann:

[1]) Die Werthe des dritten Tages sind hier nicht mitgetheilt, weil sie mehrere Fehler enthalten.

Fig. 21.



Nummer der Flaschen	1. Tag	12. bis 18. Tag Durchschnitt
I	1	1
II	1,3	1,2
III	1,3	2,1
IV	1,8	7,8
V	3,3	16,5
VI	8,2	9,4
VII	8,7	13,3
VIII	14,7	10,4
IX	21,6	34,4

Die Curven für die einzelnen Glasgefässe laufen also nicht alle parallel, sondern durchschneiden sich bisweilen, wie man an dem Glase V und VI deutlich sieht.

E. Pfeiffer hat in der weiter oben citirten Arbeit Versuche mit einer einzigen Glassorte nach derselben Richtung ausgeführt, hat aber die hier angedeuteten Curven, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, viel weiter und sorgfältiger verfolgt, als es bei unseren Versuchen geschehen ist; Pfeiffer unterscheidet bei der andauernden Behandlung von Glasoberflächen mit Wasser von 20° 3 Perioden; zunächst die Periode des schnellen Abfalles der Löslichkeit. Dann folgt eine Periode des Schwankens, welche etwa 60 Tage in Anspruch nimmt; hierbei wurde zunächst etwa nach 20 Tagen ein Minimum der Löslichkeit erreicht; dieselbe nahm nun allmählich wieder zu, um ein Maximum zu erreichen. Endlich trat die dritte Periode ein, in welcher die Löslichkeit constant wurde; bis zur Dauer von 150 Tagen (wo die Beobachtungen abgebrochen wurden) verlief nun die Curve parallel zur Abscissenaxe. Bei unseren Versuchen haben wir die Periode des Schwankens nicht abgewartet; unsere Methode würde auch nicht genau genug sein, die feinen von Pfeiffer beobachteten Schwankungen kenntlich zu machen; die Richtung aber, welche unsere Curven nehmen, liessen uns wahrnehmen, was durch Pfeiffer bestätigt worden ist, dass die Abgabe von Alkali aus der Glasoberfläche mit der Digestionsdauer mehr und mehr den Zeiten proportional werde. Pfeiffer sieht in der Alkaliabgabe bei einer bestimmten Temperatur während der Periode der constanten Löslichkeit eine charakteristische Eigenschaft der vorliegenden Glassubstanz und setzt voraus, dass die entsprechenden Werthe für verschiedene Glassorten verschieden sein werden. Unsere soeben mitgetheilten Versuche weisen darauf hin, dass dies in der That der Fall ist.

Nach übereinstimmenden Beobachtungen von Kohlrausch, Pfeiffer und uns wird die äusserste Oberfläche des Glases von kaltem Wasser wesentlich leichter als die darunter liegenden Schichten ausgelaugt. Diese Thatsache, auf welche auch schon früher von anderen Seiten hingewiesen wurde, erklärt Pfeiffer mit der Annahme, dass die äusserste Glasschicht besonders reich an Alkali sei; wir meinen aber, dieselbe erklärt sich ungezwungen aus der Natur des Glases. Die an der Oberfläche liegenden kleinsten Theilchen des Glases werden unmittelbar vom Wasser getroffen und relativ schnell zersetzt. Sobald aber die oberste Schicht ausgelaugt worden ist, hat das Wasser eine schwer durchlässige Schicht

von Calciumsilicat und Kieselsäure zu durchdringen, bevor es an andere Glastheile gelangt. Die weitere Zersetzung des Glases ist also von jetzt ab durch Diffusionsvorgänge erschwert. Sehr allmählich wächst nun die Dicke der zu durchdringenden Schicht, und demgemäss nehmen die in der Zeiteinheit gelösten Alkalimengen beständig, aber immer langsamer ab, um sich einem constanten Grenzwerthe zu nähern. Die von Pfeiffer beobachteten Schwankungen werden hierdurch freilich nicht erklärt. Uebrigens handelt es sich bei den von uns mitgetheilten Versuchen um ausserordentlich dünne Schichten des Glases. Unter der Voraussetzung, dass die durch Wasser angegriffene Schicht auch völlig ausgelaugt wird, würde man aus dem gelösten Alkali zu der Schätzung kommen, dass die in den ersten 24 Stunden ausgelaugte Schicht kaum ein zehntausendstel Millimeter an Dicke erreicht.

Die Versuche von Kohlrausch bestätigen, wie diejenigen von Pfeiffer, die Richtigkeit unserer in diesem Abschnitte beschriebenen Beobachtungen. Kohlrausch hat eine sehr grose Anzahl verschiedener Gläser hinsichtlich ihrer Löslichkeit mit einander verglichen; bei einigen Versuchen findet er, dass der stärkste Angriff des Wassers auf frisch gepulvertes Glas schon in der ersten Minute erfolgt, und dass sich nach 12 Stunden erst die doppelte bis vierfache Menge Substanz gelöst hat wie nach der ersten Minute. Dann nimmt die Angreifbarkeit des Glases immer mehr und mehr ab. Aus Kohlrausch's Mittheilung tritt uns jedoch eine von der unsrigen abweichende Auffassung des Lösungsprocesses entgegen. Kohlrausch findet, dass Glaspulver, welches mit Wasser behandelt worden ist, nach längerem Absetzen, Abgiessen der Lösung und Aufgiessen frischen Wassers zunächst wieder mehr Substanz in Lösung gehen lässt, als man erwarten sollte, dass aber nach weiterer Digestion unter Umschütteln die Abgabe schnell geringer wird. Kohlrausch gibt nun folgende Erklärung: »Man wird dies vielleicht so auslegen, dass von den aus dem Glase gelösten Stoffen ein Theil im gewöhnlichen Sinne in Wasser schwer löslich ist und sich also um so rascher löst, je weiter seine Lösung von ihrem Sättigungspunkt entfernt ist; Kieselsäure und vielleicht Calcium werden hier eine Rolle spielen. Ein anderer Theil ist aber an sich leicht löslich, diffundirt aber nur langsam aus dem Glase heraus, wobei nicht viel darauf ankommt, ob reineres Wasser oder eine schon gebildete Glaslösung mit dem Glase in Berührung steht. Die Alkalien werden hier hauptsächlich in Betracht kommen.« Gegenüber dieser Auffassung möchten wir an

unsere frühere Mittheilung über die Löslichkeit des Glases in Wasser erinnern[1]), worin wir glauben nachgewiesen zu haben, dass das Silicat-Glas überhaupt keine löslichen Bestandtheile besitzt (es seien denn Verunreinigungen). Die Lösung der Silicate ist stets bedingt durch eine zunächst vor sich gehende Zersetzung, bei welcher lösliches Alkalihydrat (NaOH und KOH) auftritt und ungelöste Kieselsäure zurückbleibt; je concentrirter nun die entstehende Alkalilösung ist, desto mehr Kieselsäure wird in den löslichen (hydratischen) Zustand übergeführt und gelöst. Einige anscheinend auffällige Beobachtungen von Kohlrausch finden durch diese Thatsache ihre Erklärung.

So glauben wir zum Beispiel die oben erwähnte Beobachtung damit erklären zu müssen, dass dicht auf einander gelagertes durchfeuchtetes Glaspulver in kürzerer Zeit durch Wasser zersetzt wird, als wenn es sich im Wasser zerstreut findet, weil die im ersteren Falle entstehende concentrirte Alkalilösung die Kieselsäure sehr stark angreift, wodurch neue Glastheile blossgelegt werden.

Die bekannten Beobachtungen von Bunsen und von Warburg über die Absorptionserscheinungen an Glasoberflächen lassen keinen Zweifel übrig, dass alle Glasgegenstände von einer wasserhaltigen Schicht bedeckt sind, in welcher als Zersetzungsproduct des Glases Alkalihydrat oder -carbonat enthalten ist. Man darf daher von vornherein annehmen, dass die stattgehabte Verwitterung des Glases auf seine Löslichkeit durch kaltes Wasser nicht ganz ohne Einfluss sein wird. Die Werthe, welche man bei der ersten 24stündigen Einwirkung von Wasser auf Glasflächen erhält, leiden daher in Folge der Verwitterungserscheinungen an einer beträchtlichen Unsicherheit, durch welche die Beurtheilung des Glases sehr erschwert wird. Wenn die Prüfung nicht mit ganz frisch geblasenen Gefässen angestellt wird, so können die erhaltenen Zahlen nur als ein ungefährer Ausdruck für die Güte des Glases gelten. Weiter unten wird von den Verwitterungserscheinungen noch etwas ausführlicher die Rede sein.

III. Nachdem man sich eine Vorstellung von der Wirkungsweise des kalten Wassers auf Glasgegenstände gebildet hatte, war es von Interesse, damit die Wirkung des heissen Wassers zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden in einer weiteren Versuchsreihe Flaschen von gleicher Herkunft wie die oben erwähnten nach und nach je eine Stunde lang

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 22, 1092.

mit Wasser von 80° in Berührung gelassen; dies geschah in Wasserbädern, welche leicht auf constanter Temperatur zu halten sind; die Abkühlung geschah möglichst schnell durch Einstellen der Gefässe in kaltes Wasser.

Wegen der Ungenauigkeit mancher Bestimmungen werden hier nur diejenigen der 1., 3., 6. und 10. Stunde mitgetheilt.

Abgabe von Alkali aus 100 Quadratcentimeter Oberfläche an Wasser von 80° während einer Stunde, ausgedrückt in Tausendstel-Milligrammen Natron.

Nummer der Flaschen	1. Stunde	3. Stunde	6. Stunde	10. Stunde
I	60	11	5,3	5,3
II	96	32	25	23
III	87	25 ?	17	17
IV	267	113	58	54
V	405	zersprungen	—	—
VI	493	144	81	58
VII	271	108	71	50
VIII	626	150	105	96
IX	876	185	148	125

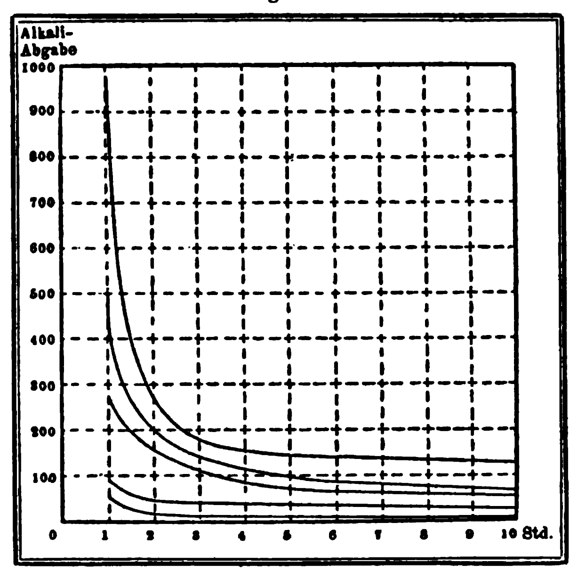
Eine einstündige Behandlung der Gläser mit Wasser von 80° bringt also mehr Alkali in Lösung als eine 24stündige Behandlung mit kaltem Wasser. Trägt man auch hier wieder die Resultate der Versuche in ein Coordinatensystem ein, so erscheint der Abfall der einzelnen Curven nicht so steil wie bei den Parallelversuchen mit kaltem Wasser, weil der Einfluss der äussersten Glasschicht gegenüber den grösseren Mengen gelöster Stoffe mehr zurücktritt. Auch hier zeigt der Verlauf der Curven, dass die Menge der in der Zeiteinheit abgegebenen Bestandtheile allmählich einer constanten Grösse zustrebt. Diese Beobachtung hat schon Emmerling[1]) gemacht, welcher seine Versuche mit siedendem Wasser 28 Stunden lang fortsetzte. Auch in Fig. 22 (Seite 266) sind unter den schon oben erwähnten Gesichtspunkten nur wenige der erhaltenen Curven aufgenommen worden.

IV. Da die Versuche mit den Flaschen einige weniger genaue Werthe ergeben hatten, so wurde noch eine ähnliche Versuchsreihe mit mehreren

---

1) Emmerling, Lieb. Ann. **150**, S. 257.

Fig. 22.



Kolben aus möglichst verschiedenen Glassorten ausgeführt und dabei besonders auf die genaue Regulirung der Temperatur Rücksicht genommen. Die Zusammensetzung der Glassorten ist weiter unten mitgetheilt.

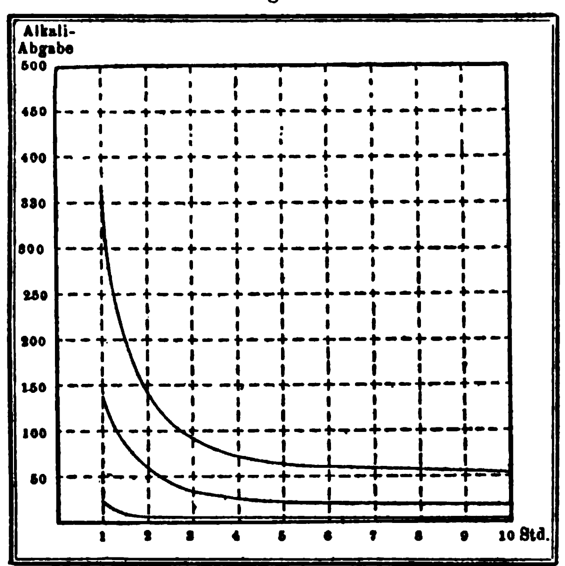
Abgabe der Kolben an Wasser von 80° während einer Stunde, ausgedrückt in Tausendstel-Milligrammen Natron.

Nummer der Kolben	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde	4. Stunde	5. Stunde	6. Stunde	7. Stunde	8. Stunde	9. Stunde	10. Stunde
2	23	4,4	4,4	4,4	4,2	4,4	3,8	2,9	3,8	3,8
6	137	52	31	25	19	18	17	15	16	16
9	360	129	94	75	69	60	55	54	52	—

Die übliche graphische Darstellung der Beobachtungen ergibt nebenstehendes Bild (Fig. 23, Seite 267).

An den erhaltenen Curven sieht man sehr deutlich, dass bei den guten Gläsern, sobald die äusserste Schicht ausgelaugt ist, eine leidliche

Fig. 23.



Constanz der Alkaliabgabe in der Zeiteinheit vorhanden ist, während sich dieselbe bei den schlechteren Sorten erst viel später herausbildet. Der Grund dafür ist offenbar der, dass durch die bei dem ersten Angriff des Wassers entstehenden concentrirten Alkalilösungen wieder ein Theil des ausgelaugten Gerüstes der Kieselsäure gelöst wird, und dass somit eine schützende Decke erst entstehen kann, wenn der Angriff der Oberfläche statt durch verhältnismässig concentrirte Alkalilösungen durch reineres Wasser erfolgt.

Die Unterschiede in der Angreifbarkeit der verschiedenen Glassorten wurden durch die Behandlung der letzteren mit heissem Wasser eben so wenig abgeschwächt als bei der Digestion mit kaltem Wasser. Will man die Wirkungsweise einerseits des kalten, andererseits des heissen Wassers auf die Glasgefässe mit einander vergleichen, so empfiehlt es sich, nicht die Anfangswerthe hierzu zu wählen, sondern die später erhaltenen, weil dann die Einflüsse der stattgehabten Verwitterung nicht mehr wesentlich in Betracht kommen. Bei den folgenden Zahlen, welche sich auf die mit den Flaschen ausgeführte Versuchsreihe III beziehen, ist wieder das Glas Nr. I zur Einheit gewählt.

Relative Angreifbarkeit des Glases durch kaltes und heisses Wasser:

Nummer der Flaschen	Wasser von 20° 12. bis 18. Tag Durchschnitt	Wasser von 80° 10. Stunde	Nummer der Flaschen	Wasser von 20° 12. bis 18. Tag Durchschnitt	Wasser von 80° 10. Stunde
I	1	1	VI	9	11
II	1,2	4,5	VII	13	9
III	2,1	3,3	VIII	10	18
IV	7,8	10	IX	34	23
V	16	—			

Es geht aus den Zahlen hervor, dass das Verhältniss der Angreifbarkeit gegen kaltes und gegen heisses Wasser nicht bei allen Glassorten dasselbe ist, sondern mannigfach variirt; auf diese Thatsache hatten wir schon bei einer früheren Gelegenheit[1]) hingedeutet. Offenbar würde die weitere Verfolgung dieser Frage einen nützlichen Angriffspunkt zur Beurtheilung des Glases liefern, welcher bisher noch nicht genügend in Betracht gezogen werden konnte.

Auch Kohlrausch führt Versuche an, welche diese Schlussfolgerungen bestätigen.

V. Da die Glasoberflächen bei der Berührung mit Wasser von Tage zu Tage weniger angreifbar werden, so verhalten sich die Flaschen bei längerem Gebrauche immer besser. Bei besonders guten Gläsern wirkt dies dahin, dass nach einiger Zeit überhaupt keine merkliche Abgabe von Alkali mehr stattfindet; bei weniger guten Gläsern dauert die Abgabe aber unbegrenzt lange fort; man erkennt dies sehr deutlich daran, dass destillirtes Wasser in Flaschen, welche schon Jahre lang zur Aufbewahrung desselben gedient haben, immer wieder alkalisch wird.

Von Warburg und Ihmori[2]) wurde einmal darauf aufmerksam gemacht, dass man Glasoberflächen durch Kochen mit Wasser »alkaliarm« machen könne. Inwieweit man diese Thatsache zur Verbesserung der Gefässe benutzen kann, wird aus der folgenden Versuchsreihe hervorgehen. Zu derselben wurden Kolben benutzt, welche man nach dem Ausspülen zunächst eine Stunde lang mit Wasser von 80° und dann

[1]) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1889, S. 121.

[2]) Warburg und Ihmori. Wiedem. Ann. **27**, 481.

mehrmals 48 Stunden mit kaltem Wasser behandelte. Darauf folgte eine abermalige Digestion mit heissem Wasser und wiederum eine längere Behandlung in der Kälte. Die Resultate der jedesmaligen Prüfung sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt, deren Zahlenwerthe in der gewohnten Ausdrucksweise Tausendstel-Milligramme Natron bedeuten.

Abgabe von Alkali auf 100 Quadratcentimeter Oberfläche der Kolben.

Nummer der Kolben	1 Stunde mit Wasser von 80°	2 Tage mit kaltem Wasser	2 Tage mit kaltem Wasser	2 Tage mit kaltem Wasser	1 Woche mit kaltem Wasser	1 Stunde mit Wasser von 80°	1 Woche mit kaltem Wasser	1 Woche mit kaltem Wasser
1	18	1,3	?	0.3	3,4	7,3	?	3,7
2	22	2,5	1,4	?	3,2	6,9	?	4
3	37	1,9	1,4	1,0	4,3	4,0	?	4,8
4	77	2,2	?	1,5	5,3	19	?	4,3
5	84	2.0	1,3	1,0	4,2	14	?	4,4
6	130	6,0	2,8	2,0	7,4	37	?	6,8
7	381	18	8,0	7,3	22	184	35	15
8	308	11	5,8	4,7	12	87	9	10
9	392	19	2,9	4,6	17	146	19	12
10	1213	35	16	12	56	619	98	42
11	640	12	?	2,5	8,9	102	7,6	8,4

Sowohl die Behandlung mit kaltem als diejenige mit heissem Wasser macht die Glasoberflächen widerstandsfähiger gegen die fernere Wirkung des Wassers. Ein genaueres Eingehen auf die mitgetheilten Zahlen lässt aber erkennen, dass die beiderseitige Wirkungsweise nicht ganz gleichartig ist, wenn der spätere Angriff durch kaltes Wasser erfolgt. Während nämlich, wie oben erwähnt wurde, bei einer längeren Berührung mit kaltem Wasser die Unterschiede in der Angreifbarkeit der verschiedenen Glassorten bestehen bleiben, bemerkt man nach der Behandlung mit heissem Wasser eine mässige Verwischung dieser Unterschiede hinsichtlich der ferneren Wirkung kalten Wassers. Sobald aber eine erneute Wirkung des heissen Wassers in Frage kommt, treten die Unterschiede wieder, in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen, in ihrer ursprünglichen Stärke hervor. Die folgende Uebersicht soll dies zur Anschauung bringen. Die Werthe für das Glas No. 1 sind hier zur Einheit gewählt:

Unterschiede der Angreifbarkeit der Kolben, bezogen auf diejenige des Glases No. 1.

Nummer des Glases	1 Stunde mit Wasser von 80°	2 wöchentliche Behandlung mit kaltem Wasser[1])	1 Stunde mit Wasser von 80°	2 wöchentliche Behandlung mit kaltem Wasser[1])
1	1	1	1	1
2	1,2	0,9	0,9	1,1
3	2,0	1,3	0,5	1,3
4	4,1	1,6	2,5	1,1
5	4,5	1,2	2,0	1,2
6	7,0	2,2	5,1	1,8
7	20	6,5	25	4,3
8	16	3,7	12	2,8
9	21	5,0	20	3,4
10	64	16	85	11
11	34	2,6	14	2,3

Hieraus geht hervor, dass bei weniger guten Glasgefässen, welche zur Aufnahme von kalten Flüssigkeiten bestimmt sind, eine vorläufige Behandlung mit heissem Wasser sehr vortheilhaft sein wird. Man darf aber nicht darauf rechnen, bei schlechten Glassorten durch diese Behandlung die Abgabe von Alkali ganz aufzuheben. Bei diesen reicht, wie früher gefunden worden ist[2]), selbst ein 100 Stunden lang fortgesetztes Kochen mit Wasser nicht aus, sie vor der Zersetzung durch kaltes Wasser zu schützen. Dies wird um so mehr zutreffen, je mehr sich das Glas in seiner Zusammensetzung dem kalkfreien Wasserglase nähert. Auch hier sei darauf hingewiesen, dass Kohlrausch aus seinen Versuchen dieselben Folgerungen ableitet wie wir.

VI. Wenn der Angriff der Glasgefässe durch heisses Wasser so stark erfolgt, wie es bei der bisher gebräuchlichen gewichtsanalytischen Prüfung geschehen mag, so verschwinden die Unterschiede der Angreifbarkeit verschiedener Glassorten bis zu dem Grade, dass es genauer alkalimetrischer Bestimmungen bedarf, um überhaupt noch Unterschiede nachzuweisen; durch Wägung der gelösten Substanz ist dies dann kaum noch mit Sicherheit möglich. Unsere Versuche nach dieser Richtung sind mit den

[1]) Hier sind die Werthe der letzten Woche zu Grunde gelegt.
[2]) F. Mylius. Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1889, S. 56.

drei Kolben angestellt worden, welche bereits bei Versuch IV eine zehnstündige Behandlung mit Wasser von 80° erfahren hatten; die Kolben wurden jetzt 6 Stunden lang mit reinem, im Platinapparate destillirtem Wasser im siedenden Wasserbade digerirt. In den erhaltenen Lösungen geschah die Bestimmung des Alkalis durch Titration mit $^1/_{100}$-normaler Säure; die gelöste Glassubstanz wurde durch Eindampfen der Lösung ermittelt. Die auf 1 *qdm* Oberfläche bezogene Alkalimenge in der Lösung betrug bei dem Kolben

No. 2.	0,00089 *g*	Na_2O
« 6.	0,00151 «	«
« 9.	0,0025 «	«

Während sich die Angreifbarkeit dieser Kolben bei den früheren Versuchen (unter Heranziehung der in der neunten Stunde gefundenen Werthe) etwa wie 1:4:14 verhielt, würde sich nach diesen Versuchen das Verhältniss des Angriffs wie 1:1,8:2,8 ergeben. Die Mengen der gelösten Glassubstanz waren in allen drei Fällen nicht wesentlich von einander verschieden und betrugen etwa 4 bis 6 *mg*.

Die ältere Methode der Prüfung der Gläser, nach welcher man, um überhaupt vergleichbare Gewichtsmengen des Glases in Lösung zu bringen, den Angriff des Wassers zu einem viel energischeren machen muss, als er beim Gebrauch der Gläser, zumal in der analytischen Praxis, in den weitaus meisten Fällen zu erfolgen pflegt, drückt also die Unterschiede in der Angreifbarkeit einander nahe stehender Gläser thatsächlich weniger deutlich aus als das alkalimetrische Verfahren. Man ist zwar in der Lage, wie wir früher gezeigt haben, bei Gläsern von sehr verschiedener Beschaffenheit auch bei sehr energischem Angriffe des Wassers noch recht bemerkbare Unterschiede aufzufinden; zwischen Gläsern jedoch, welche einander nahe stehen, aber bei ihrer Anwendung zu Gefässen noch sehr in Betracht kommende Unterschiede zeigen, könnten diese nach der älteren Prüfungsmethode leicht gänzlich übersehen werden.

VII. Bei der Untersuchung des Angriffes von Wasser auf Glas ist grosse Sorgfalt auf das Constanthalten der Temperatur zu verwenden. In wie hohem Grade die Zersetzung des Glases durch die Steigerung der Temperatur beschleunigt wird, ergibt sich aus einigen Versuchen, bei welchen vier gleiche Kolben mit Wasser von 0°, 18°, 40° und 80° behandelt wurden. Die dabei erhaltenen Werthe waren folgende:

Alkali abgegeben von 100 Quadratcentimeter Oberfläche, ausgedrückt in Tausendstel-Milligrammen Natron.

24 Stunden bei 0°	24 Stunden bei 18°	1 Stunde bei 42°	1 Stunde bei 80°
1,9	6,4	9,1	153

Durch eine Digestion bei 18° wurden also schon dreimal, bei 42° 115 mal, bei 80° etwa 2000 mal so grosse Mengen Alkali in Lösung gebracht, als bei 0°.

Sowohl Pfeiffer als Kohlrausch haben das Anwachsen der Löslichkeit des Glases durch den Einfluss der Temperatur zum Gegenstand genauerer Versuche gemacht. Pfeiffer zum Beispiel findet folgende relative Löslichkeiten:

10°	20°	30°
25	100	673

Er knüpft daran den Satz: Wenn die Temperaturen in arithmetischer Reihe aufsteigen, so erfolgt das Anwachsen der Löslichkeit bedeutend rascher als einer geometrischen Reihe entspricht.

Kohlrausch sucht diesen grossen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Glases zu erklären, indem er vermuthet, »dass die erhöhte Temperatur an sich die Beweglichkeit der Glastheile, die Leichtigkeit des Herantretens der löslichen Theile vermehre«. Dieser Erklärung möchten wir unter Berücksichtigung der chemischen Thatsachen die unsrige gegenüber stellen, dass die Alkalilösungen bei erhöhter Temperatur sehr viel stärker lösend auf die Kieselsäure einwirken, und dass mit dem Fortschaffen der Kieselsäure immer neue Glasschichten der zersetzenden Wirkung des Wassers preisgegeben werden.

D. Verwitterungs- und Absorptionserscheinungen.

Bei der oberflächlichen Veränderung der Glassubstanz unter dem Einfluss der Atmosphäre scheint in jedem Falle neben der Verwitterung der Masse selbst, das heisst der Aufnahme von Wasser und Kohlensäure durch dieselbe, eine »Auswitterung« stattzufinden. Die Glasoberflächen bedecken sich an feuchter Luft mit einer alkalischen Lösung, welche beim Trocknen Krystalle von Natrium- oder Kaliumcarbonat absetzt. Diese Producte lassen sich leicht durch Abspülen mit Wasser beseitigen.

Bei den vorher beschriebenen Versuchen hat stets ein sorgfältiges, wiederholtes Ausspülen der Gefässe stattgefunden. Um eine Vorstellung davon zu geben, wie gross die Menge der ausgewitterten Alkalicarbonate in den käuflichen Gefässen zu sein pflegt, sind dieselben für die zu den Versuchen angewandten Flaschen bestimmt worden. Im Folgenden werden sie, bezogen auf 100 Quadratcentimeter Oberfläche, ausgedrückt in Tausendstel-Milligrammen Natron, den aus dem Glase in 24 Stunden durch kaltes Wasser gelösten Mengen Alkali an die Seite gestellt.

Nummer der Flaschen	Ausgewitterte Carbonate	Alkaliabgabe bei eintägiger Behandlung mit kaltem Wasser
I	18	23
II	18	30
III	21	31
IV	37	42
V	72	76
VI	etwa 193	189
VII	114	201
VIII	über 735	339
IX	etwa 124	498

Wie man sieht, sind die Mengen der Auswitterungsproducte in einzelnen Fällen sehr bedeutend; im Ganzen nehmen sie mit der abnehmenden Güte des Glases zu. Etwas Genaueres lässt sich hier nicht angeben, da man nicht weiss, wie lange und unter welchen Bedingungen die Flaschen gelagert haben. Bei einzelnen Gefässen hat eine sichere Isolirung der Auswitterungsproducte durch Ausspülen nicht stattfinden können, weil die kurze Zeit des Ausspülens genügte, schon die Glassubstanz selbst merklich anzugreifen. In der That geschieht dies bei weniger guten Gläsern überraschend schnell; bei dem Glase No. IX genügte zum Beispiel nach wiederholtem, sorgfältigem Ausspülen eine 5 Minuten dauernde Behandlung mit Wasser von 20°, um für ein Quadratdecimeter Oberfläche 0,075 *mg* Natron (Kali) in Lösung zu bringen. Die nächsten 5 Minuten ergaben 0,044 *mg*.

Die Verwitterung des Glases wirkt nach zwei entgegengesetzten Richtungen hinderlich für die Prüfung der Gefässe. Einerseits macht die Auswitterung der Alkalien in der Form von Carbonaten, welche durch Ausspülen entfernt werden können, die äusserste Glasschicht alkaliärmer, wodurch die Angreifbarkeit für Wasser vermindert wird; anderer-

seits wird die Glassubstanz selbst durch die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure zersetzt, ohne dass die Zersetzungsproducte sogleich durch Abspülen mit Wasser entfernt werden können; hierdurch würde die Angreifbarkeit des Glases für Wasser erleichtert werden[1]. Unsere bisherigen Versuche sind nicht genügend, um festzustellen, welcher der beiden Einflüsse hier praktisch überwiegt; dies wird vielmehr erst durch sorgfältige Dauerversuche erkannt werden können.

Der Einwand aber, welchen man machen könnte, dass die besonders starke Abgabe von Alkali bei dem ersten Angriff des Wassers allein auf die Verwitterung der obersten Schicht zurückzuführen sei, lässt sich leicht durch einige Versuche mit ganz frischen Glasgefässen widerlegen; das Material dazu wurde der Reichsanstalt in sehr dankenswerther Weise von der Charlottenburger Glashütten-Actiengesellschaft zur Verfügung gestellt; zugleich wurde auch ein kleiner, aus leicht schmelzbarem Glasrohr vor der Lampe geblasener Kolben geprüft. Die Zahlenwerthe haben dieselbe Bedeutung wie bei den früheren Versuchen. Die Behandlung der Gefässe geschah mit Wasser von 20°.

Bezeichnung des Glases	1. Tag	2. Tag	3. Tag
Bouteillenglas, braun	12,1	4,1	—
Bouteillenglas, grün	5,9	2,2	—
Thüringer Glas, vor der Lampe geblasen	46,6	8,9	3,4

Die Versuche beweisen die Richtigkeit unserer oben geschilderten Auffassung, insofern sich auch hier der starke Abfall des gelösten Alkalis vom ersten zum zweiten Tage ungefähr in demselben Maasse zeigt wie bei den verwitterten Gläsern.

Wenn das Glaspulver bei Kohlrausch's Verfahren frisch bereitet war, so beweisen seine Versuche dasselbe, da man es hier mit der Oberfläche von frischen Bruchstücken des Glases zu thun hat.

Eine Behandlung der Gefässe mit kaltem oder mit heissem Wasser schützt das Glas nicht vor einer nachträglich eintretenden Verwitterung bei dem Stehen an der Luft, durch welche das Glas wieder leichter angreifbar wird. Die unter Versuch V erwähnten Kolben wurden zwei Wochen mit der Luft in Berührung gelassen und alsdann nach sorg-

[1] Bei dem Kaliwasserglase kann man dies besonders gut beobachten.

fältigem Ausspülen 48 Stunden mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Es ergab sich, dass namentlich bei den schlechteren Glassorten die Verwitterung sich bemerkbar gemacht hatte. Die von diesen in 48 Stunden abgegebenen Alkalimengen sind in der folgenden Uebersicht mit den zuletzt vor der Verwitterung in der gleichen Zeit von denselben Kolben abgegebenen Alkalimengen zusammengestellt, indem die letzteren aus der im Laufe einer Woche erfolgten Abgabe berechnet wurden. Die Zahlenwerthe haben dieselbe Bedeutung wie die der früheren Tabellen.

Nummer der Kolben	Abgabe vor der Verwitterung in 48 Stunden	Abgabe nach der Verwitterung in 48 Stunden
No. 4	3,0	10,0
„ 8	2,1	7,0
„ 9	2,6	8,1
„ 10	8,3	25,0
„ 11	1,6	2,8

Noch auffälliger ergibt sich die starke Vermehrung der Alkaliabgabe infolge von Verwitterung aus der folgenden, mit grosser Sorgfalt durchgeführten Versuchsreihe. Die angewandten Kolben bestanden aus einem guten und zwei weniger guten Gläsern, von denen das eine (No. 11) sehr stark verwittert war. Die Bedeutung der Zahlen entspricht auch hier der gewohnten Ausdrucksweise.

Nummer der Kolben	Behandlung mit Wasser von 20°							1 Stunde mit Wasser von 80°	Behandlung mit Wasser von 20°		10 Tage Verwitterung an der Luft, darauf 2 Tage mit Wasser von 20°	Weitere 2 Tage mit Wasser v. 20°
	1. Tag	2. Tag	3. und 4. Tag	5. und 6. Tag	7. und 8. Tag	9. und 10. Tag	11. und 12. Tag		2 Tage	2 Tage		
1	2,6	1,0	?	1,6	1,4	1,5	1,3	9,0	—	—	4,1	1,6
8	62,0	9,0	8,9	9,6	8,0	6,6	7,3	112,0	14	4,2	10,0	2,8
11	252,0	32,0	13,0	9,5	9,3	8,7	9,7	121,0	26	3,2	12,0	3,7

Hier hatte die anfängliche 12tägige Behandlung der Kolben mit kaltem Wasser zu einer Art Constanz der Alkaliabgabe geführt; die darauf folgende Wirkung des heissen Wassers greift nun wiederum sehr stark an. Man erwartet, dass das Glas nach dieser Behandlung der Wirkung des kalten Wassers besonderen Widerstand entgegen setzen

wird. Statt dessen bringt der nächste kalte Auszug mehr Alkali in Lösung, als dies vor dem Erhitzen mit Wasser der Fall war[1]; ähnliche Beobachtungen konnten auch bei der Versuchsreihe V gemacht werden. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der Eigenschaft der Glasflächen zu suchen, aus concentrirten Lösungen Alkali zurückzuhalten, welches durch blosses Abspülen mit Wasser nicht entfernt werden kann[2].

Erst die weitere Behandlung der Kolben mit heissem Wasser laugt das zurückgehaltene Alkali wiederum aus und zeigt, dass das Glas durch das Erhitzen mit Wasser thatsächlich widerstandsfähiger geworden ist. Man überliess die Kolben nach dem Entleeren nun einer 10tägigen Einwirkung der Luft (also der Verwitterung), spülte sie dann sorgfältig aus und behandelte sie auf's Neue mit kaltem Wasser. Der Einfluss der Verwitterung zeigte sich nun ganz unverkennbar, insofern dadurch wiederum eine Vermehrung der Angreifbarkeit eingetreten ist. Dieselbe entspricht

bei Glas No. 1 einer Abgabe von 4 Tausendstel-Milligramm Natron
» » » 8 » » » 6 » » »
» » » 11 » » » 9 » » »

E. Versuch einer einfachen Prüfung der Gefässe[3].

Jeder, der die vorstehende Beschreibung der Versuche gelesen hat, wird mit uns die Ueberzeugung gewinnen, dass eine genaue und maassgebende Prüfung von Glasgefässen auf ihre Brauchbarkeit nicht auf Grund eines einzelnen Versuches gewonnen werden kann, sondern dass dieselbe

[1] Auf das jedesmalige Ausspülen der Kolben vor einer neuen Füllung wurde die grösste Sorgfalt verwendet.

[2] In ähnlicher Weise werden auch Säuren aus concentrirten Lösungen durch Glasoberflächen zurückgehalten.

[3] Wir bezwecken mit dieser Prüfung nicht, die Grösse der aus der Anwendung von Glasgefässen für die Analyse erwachsenden Fehler bestimmen zu wollen; dieselbe müsste für jeden besonderen Fall besonders bestimmt werden; wir wollen vielmehr durch eine Vergleichung von Gläsern dazu gelangen, eine Gewähr für möglichste Kleinheit jener unvermeidlichen Fehler uns zu verschaffen. Streng genommen muss eine Prüfung von Gläsern stets unter solchen Bedingungen erfolgen, unter welchen die betreffenden Gläser beansprucht werden sollen. Wollte man beispielsweise Wasserstandsröhren für Dampfkessel in Bezug auf ihre Alkaliabgabe an kaltes Wasser mit einander vergleichen, so würden die gewonnenen Ergebnisse eine eben so geringe Bedeutung haben als die, welche man erhalten würde, wenn man Flaschen, um sie zu prüfen, längere Zeit mit siedendem Wasser behandeln wollte.

ein eingehendes Studium über das Verhalten des Glases unter verschiedenen Bedingungen erfordert. Die hier besprochene Art der Beurtheilung von Glasgefässen nach der Menge des an Wasser abgegebenen Alkalis ist zudem insofern einseitig, als hier keine Rücksicht auf die Bestimmung der in Lösung gehenden Kieselsäure genommen wird, welche nicht weniger als das Alkali bei dem Gebrauche der Gefässe störend ist.

Die von uns kurz erwähnte Thatsache, dass die Löslichkeit verschiedener Glassorten mit der Zeit nicht in gleicher Weise abnimmt, sondern bei einigen schneller, bei anderen langsamer, hat Kohlrausch bestätigt und eingehend verfolgt. Mit dem zweckmässigen Ausdruck »Hartnäckigkeit der Lösung eines Glases« bezeichnet er das Verhältniss der Löslichkeit nach längerer Digestionsdauer zur anfänglichen Löslichkeit. Kohlrausch spricht aus, dass es bei der Charakterisirung der Beständigkeit verschiedener Glassorten sowohl auf die Menge des Gelösten als auf die Hartnäckigkeit der Lösung ankomme. Wir stehen völlig auf dem Boden dieser Anschauung; indessen möchten wir doch dem allgemein empfundenen Bedürfniss nach einer empfindlichen, leicht ausführbaren, wenn auch in mancher Beziehung einseitigen Methode abhelfen, nach welcher man Glasgefässe verschiedenen Ursprungs mit einander vergleichen kann. Diesem Bedürfniss kann genügt werden, indem man die (zuvor noch nicht gebrauchten) Gefässe unter gleichen äusseren Bedingungen in gleicher Weise dem Angriff des Wassers aussetzt und die dabei in Lösung gegangenen Alkalimengen mit einander vergleicht. Man wird zu diesem Zweck bestrebt sein müssen, die durch Verwitterung und anderweitige Einflüsse veranlassten Veränderungen der Oberfläche möglichst zu beseitigen. Man gelangt dazu, indem man die Einwirkung des Wassers eine bestimmte Zeit lang andauern lässt, bevor man die Prüfung vornimmt. Da wenige Tage einer Behandlung mit Wasser ausreichend sind, die Producte der Verwitterung zu entfernen, und da der weitere Verlauf des Angriffs viel regelmässiger erfolgt als am Anfange, so könnte man vorschlagen, die zu prüfenden Gefässe zunächst 3 Tage hindurch mit kaltem Wasser (von 20°) zu behandeln, die entstandene Lösung nun zu beseitigen und das Gefäss mit reinem Wasser von Neuem 3 Tage lang in Berührung zu lassen. Die Lösung wird jetzt auf ihren Gehalt an Alkali geprüft. Die erhaltenen Zahlenwerthe werden gewöhnlich gross genug sein, um auch die feineren Unterschiede der Angreifbarkeit verschiedener Glassorten kenntlich zu machen, soweit die Fehlerquellen der Methode selbst dies zu-

lassen. Bei der Prüfung der besten Gläser kommen diese Fehler natürlich am meisten in Betracht.

Die folgenden von uns ausgeführten Prüfungen sind in der That nach diesem Verfahren vorgenommen worden. Bei der Vorbehandlung wurde darauf Bedacht genommen, die nach dem ersten Tage entstandene Lösung durch reines Wasser zu ersetzen.

Nach der Ausführung der eigentlichen Prüfung haben wir dann jedesmal die Glasgefässe einer einstündigen Einwirkung von Wasser von 80° unterworfen, um auch die Angreifbarkeit durch heisses Wasser kennen zu lernen. Um eine möglichst vollständige vergleichende Uebersicht zu haben, sind auch die Flaschen dieser Behandlung ausgesetzt worden, obgleich sie ja bei 80° gar nicht beansprucht werden sollen.

Angreifbarkeit der Glassorten nach dreitägiger Vorbehandlung mit Wasser von 20°.

Die Zahlen bedeuten Tausendstel-Milligramme Natron (Kali).

Bezeichnung des Glases	Gefäss	3 Tage Digestion mit Wasser von 20°	1 Stunde mit Wasser von 80°
A	Kolben	1,0	6,7
B	„	1,5	8,9
C	„	2,1	8,9
D	„	5,2	13
E	„	3,7	29
F	„	4,0	43
G	Flaschen	10,0	43
H	Kolben	7,2	78
I	Flaschen	8,9	81
K	„	7,6	107
L	Kolben	13	176
M	„	13	203
N	„	17	211
O	„	21	200
P	„	26	270
Q	Flaschen	21	341
R	„	41	279
S	„	41	378
T	„	50	331
U	„	51	405
V	Kolben	40	558
W	Flaschen	100	472
X	Kolben	108	654
Y	„	131	927
Z	„	783	2410

Von den in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Glassorten sind die mit A, B, E bezeichneten in Schlesien hergestellt worden; C ist das böhmische Glas von Kavalier; D stammt aus Thüringen; F bedeutet das Thermometerglas aus Jena. Die übrigen aufgeführten Glassorten sind in den verschiedensten Gegenden Deutschlands hergestellt worden; zum Theil tragen sie auch die Bezeichnung: Böhmisches Hohlglas. Gefässe von der Beschaffenheit des Kolbens Z gehen gewöhnlich nicht in den Handel über, da sie von den Handlungen als zu schlecht zurückgewiesen werden.

Unsere Versuche führten zu dem Ergebniss, dass zwar die Mehrzahl der untersuchten Glasgefässe des Handels zu den gewöhnlichen Zwecken der Chemiker brauchbar ist, jedoch nur wenige davon strengeren Ansprüchen an die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser Genüge leisten. Im Folgenden wird eine Uebersicht gegeben über die Zusammensetzung derjenigen Gefässe, welche wir bei unserer Prüfung als die besten erkannt haben. Dies sind die Kolben A bis C und die Flasche G. Im Anschluss hieran wird die Analyse der Kolben No. 6 und No. 9 mitgetheilt, welche aus alkalireicherem Glase bestehen und zur Ausführung der Versuchsreihen IV und VI gedient haben.

Die Analyse hat folgende Werthe ergeben[1]:

Kolben A.	
CaO	9,9 %
K_2O	4,4 »
Na_2O	9,3 »
Al_2O_3, Fe_2O_3	1,0 »
SiO_2	75,4 »
	100,0

Kolben B.	
CaO	7,2 %
K_2O	3,6 »
Na_2O	10,1 »
Al_2O_3, Fe_2O_3	0,3 »
SiO_2	78,8 »
	100,0

Kolben C.	
CaO	7,6 %
K_2O	6,7 »
Na_2O	6,4 »
Al_2O_3, Fe_2O_3	0,2 »
SiO_2	79,1 »
	100,0

Flasche G.	
CaO	8,2 %
K_2O	5,5 »
Na_2O	9,2 »
Al_2O_3, Fe_2O_3	0,6 »
SiO_2	76,5 »
	100,0

[1]) Die Bestimmung der Kieselsäure geschah in allen Fällen aus der Differenz.

Kolben No. 6.	
CaO	5,9 %
K_2O	6,6 »
Na_2O	10,4 »
Al_2O_3 / Fe_2O_3	0,6 »
SiO_2	76,5 »
	100,0

Kolben No. 9.	
CaO	5,8 %
K_2O	5,3 »
Na_2O	13,4 »
Al_2O_3 / Fe_2O_3	2,2 »
MnO	0,2 »
SiO_2	73,1 »
	100,0

Von allen untersuchten Gefässen müssen als die besten die in der vorstehenden Uebersicht unter A aufgeführten Kolben bezeichnet werden. Wie die Analyse lehrt, hat man es hier mit einem ziemlich kalkreichen und alkaliarmen Glase zu thun. Sehr bemerkenswerth ist es, dass darin sowohl Kali als Natron vorhanden ist; wir sehen darin eine praktische Bestätigung unserer schon früher[1]) ausgesprochenen Ansicht, dass es hinsichtlich des Angriffs besserer Sorten von Glas durch Wasser nicht wesentlich darauf ankommt, ob sie Kali oder Natron enthalten.

Die Vergleichung der analytischen Resultate kann übrigens dadurch erleichtert werden, dass man für die einzelnen Gläser die Zahl der Aequivalente Kalk (CaO), Alkali (Na_2O und K_2O) und Kieselsäure berechnet und das Verhältniss dieser Zahlen auf den Kalk als Einheit bezieht. Man kann nämlich auf diese Weise am besten eine Vergleichung mit einem idealen Glase von der sogenannten Normalformel $R^{II}O$, $R^{I}_{2}O$, $6\,SiO_2$ erreichen. Ein solches Glas wird von den Glastechnikern für besonders widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse gehalten.

	Normal-formel	Kolben A	Kolben B	Kolben C	Flasche G	Gefässe von Stas
CaO	1	1	1	1	1	1
R_2O	1	1,1	1,5	1,26	1,44	0,82
SiO_2	6	7.0	10	10,5	5,4	6,9

Die Zusammenstellung lässt erkennen, dass sich das Glas A in seiner Zusammensetzung der erwähnten Formel schon ziemlich nähert, und man würde sicherlich auch aus der Analyse allein den Schluss gezogen haben, dass ein gutes Glas vorliegt. Von dem Glase, welches Stas früher zur Herstellung seiner Gefässe für die Atomgewichtsbestimmungen verwendet

[1]) F. Mylius und F. Foerster, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1889, S. 120.

hat, würde man nach der Vergleichung der Analysen sagen müssen, dass es wahrscheinlich noch etwas besser ist als das beste der von uns geprüften Gläser. Die Glastechnik ist also im Stande, bei gegebener Gelegenheit Gefässe von hoher Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss des Wassers zu erzeugen.

Der Grund dafür, dass von den Chemikern nicht ausschliesslich Glasgefässe aus den besten Glassorten gebraucht werden, liegt namentlich darin, dass das alkalireiche Glas wesentlich geringere Kosten zu seiner Herstellung erfordert als die schwerer schmelzbaren besseren Sorten. Man wird also weder erwarten noch verlangen dürfen, dass die Gefässe aus weicherem Glase jemals aus dem Handel verschwinden. Der experimentirende Chemiker muss sich aber darüber klar sein, bis zu welchem Grade die Genauigkeit seiner Arbeiten von der Wahl der Glasgefässe abhängig ist. Wir geben uns der Hoffnung hin, dass unsere Versuche Einiges beitragen mögen, das Urtheil über den Werth von Glasgefässen zu erleichtern und das Interesse an der Prüfung des Glases in weiteren Kreisen zu fördern.

Die fast gleichzeitig mit der unsrigen erschienenen Arbeiten von Pfeiffer und von Kohlrausch behandeln den Gegenstand unter ähnlichen Gesichtspunkten wie wir; wie nicht auffallend sein kann, ist der physikalische Theil ihrer Untersuchungen vielfach sorgfältiger durchgeführt, als es bei unseren Versuchen geschehen ist. Im Ganzen sind unsere Beobachtungen durch die angeführten Arbeiten vollkommen bestätigt worden, was wir an passenden Stellen unserer Mittheilung stets hervorgehoben haben. Auf alle Einzelheiten, besonders der Arbeit von Kohlrausch, einzugehen, war uns hier nicht möglich, da wir in Betreff einzelner Glassorten noch nicht genügende Erfahrungen besitzen.

Wir möchten zum Schluss nicht unterlassen, einige wichtige Sätze über die Einwirkung von Glas auf Wasser anzuführen, welche wir (soweit sie nicht schon früher angenommen waren) durch unsere Beobachtungen, sowie durch diejenigen der Herren E. Pfeiffer und F. Kohlrausch für erwiesen halten.

1) Die Lösung von Glas in Wasser ist durch eine Zersetzung bedingt, bei welcher zunächst freies Alkali entsteht[1]).

[1]) Diese Thatsache wurde schon in bestimmter Weise 1886 von Warburg und Ihmori ausgesprochen.

2) Die Kieselsäure des Glases wird secundär durch das freie Alkali in Lösung gebracht.
3) Die Bestandtheile der Lösung wechseln je nach den Bedingungen der Digestion.
4) Die von einer bestimmten Oberfläche unter bestimmten Bedingungen in Lösung gehende Menge Alkali ist ein Maass für die Angreifbarkeit des Glases unter diesen Bedingungen.
5) Die Angreifbarkeit von Glasoberflächen durch kaltes Wasser sinkt mit der Digestionsdauer zunächst sehr schnell, um sich später constanten Werthen zu nähern.
6) Verschiedene Glassorten zeigen eine verschiedene »Hartnäckigkeit« der Lösung.
7) Die Angreifbarkeit des Glases steigt sehr schnell mit zunehmender Temperatur.
8) Das Verhältniss der Angreifbarkeiten mehrerer Glassorten ist abhängig von der Temperatur.
9) Aus Gläsern von gleicher Angreifbarkeit können ungleiche Gewichtsmengen Substanz in Lösung gehen.
10) Die Angreifbarkeit eines guten Glases wird durch eine Vorbehandlung mit Wasser wesentlich herabgedrückt.
11) Je schlechter ein Glas ist, um so weniger wird seine Angreifbarkeit bei der Behandlung mit Wasser verringert.
12) Die Angreifbarkeit von Glasoberflächen wird durch Verwitterungseinflüsse geändert.
13) Nach der Behandlung mit Wasser haben die Glasoberflächen die Eigenschaft, Alkali aus den entstandenen Lösungen zu fixiren und bei erneuter Behandlung mit Wasser wieder abzugeben.
14) Die Kaligläser sind bei weitem löslicher als die Natrongläser; die Unterschiede verschwinden aber in dem Maasse, als die Gläser reicher an Kalk werden.
15) In der Substanz von Glasgefässen geringer Angreifbarkeit durch kaltes und heisses Wasser müssen Kalk, Alkalien und Kieselsäure in einem bestimmten Verhältniss zu einander stehen.
16) Von den bekannteren Glassorten sind die bleihaltigen Flintgläser in Wasser am wenigsten löslich, werden jedoch an ihrer Oberfläche corrodirt und durch Säuren leicht zersetzt.

Charlottenburg, 16. Januar 1892.



Methode zur Bestimmung von Kalk und Magnesia, vorzüglich in Schiessbaumwolle.

Von

H. Schjerning.

Um die Schiessbaumwolle auf ihren Gehalt an mineralischen Stoffen (Asche) und auf ihre Neutralisationsfähigkeit zu untersuchen, bedient man sich in der Regel des Abel'schen Verfahrens. Zur Bestimmung der Aschenmenge werden kleine Stücke Schiessbaumwolle in einem Platintiegel verbrannt, nachdem man sie zuvor mit Paraffin getränkt hat. Der Rückstand wird geglüht und gewogen. Die Neutralisationsfähigkeit wird dadurch bestimmt, dass man während des Kalkens zertheilte Schiessbaumwolle mit Zehntel-Normal-Salzsäure und -Natronlange titrirt.

Als man im Jahre 1887 anfing, Schiessbaumwolle mit Magnesia anstatt oder zusammen mit Kalk zu mischen, um auf diese Weise die Neutralisationsfähigkeit der Schiessbaumwolle gegen Säure zu vergrössern ohne doch die Aschenmenge zu vermehren, bediente ich mich des folgenden Verfahrens, um die beiden genannten Stoffe zu bestimmen.

Wird magnesiahaltige Schiessbaumwolle verbrannt, so bleibt ein Rückstand, der nach dem Glühen aus Magnesiumoxyd, Calciumoxyd und kleineren Mengen von Eisenoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure besteht. Bei starkem Glühen gehen die drei letzten Oxyde in eine in verdünnten Säuren unlösliche oder doch schwer lösliche Form über. Setzt man deshalb zum Glührückstande einen Ueberschuss von Zehntel-Normal-Salzsäure, so werden nur Magnesia und Kalk gelöst, wogegen Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, geglüht und gewogen werden können. Durch Titration der abfiltrirten Flüssigkeit mit Zehntel-Normal-Natronlauge lässt sich die zur Neutralisation der Magnesia und des Kalkes verbrauchte Menge Zehntel-Normal-Salzsäure ermitteln. Eisenoxyd und Thonerde sind allerdings nicht ganz unlöslich in Zehntel-Normal-Salzsäure, es wird vielmehr so viel davon gelöst, dass der Uebergang des Indicators ganz gestört wird, indem die bei der Neutralisation gefällten Hydrate den Indicator absorbiren. Um die freie Säure titriren zu können, ist es deshalb nothwendig, zuerst die zwei erwähnten Oxyde zu fällen, was dadurch geschieht, dass man zu der sauren Flüssigkeit Chlorammonium setzt und

darauf mit Zehntel-Normal-Natronlauge übersättigt. Man titrirt später den Ueberschuss von Natronlauge mittelst Zehntel-Normal-Salzsäure zurück.

Das praktische Verfahren ist folgendes. 3 bis 5 *g* Schiessbaumwolle werden in einem geräumigen Platintiegel abgewogen und mit einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol, welches, nachdem es mit Paraffin gesättigt und filtrirt worden, mit etwa $^1/_4$ Volumen Wasser versetzt worden ist, durchfeuchtet. Darauf werden einige Stücke festen Paraffins in den Tiegel gebracht. Dieser wird in schräger Stellung auf einen Dreifuss gesetzt und die Aetherdämpfe werden angezündet. Auf diese Weise geschieht die Verbrennung von selbst ohne Verlust von Asche. Doch ist es zu empfehlen, den Tiegel ab und zu zu drehen, damit die Schiessbaumwolle das geschmolzene Paraffin gleichmässig aufsaugen kann. Wenn ein Theil der Kohle von dem kohlenhaltigen Rest weggebrannt ist, wird dieser — in dem Tiegel selbst — mittelst eines abgerundeten Glasstabes zerrieben, was sich ohne Verlust gut ausführen lässt. Darauf wird der Tiegel mit einem Deckel zugedeckt und während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde über einer kräftigen Lampe geglüht (am besten über dem Gebläse), indem der Deckel ab und zu weggenommen wird. Nach beendigtem Glühen wird gewogen und die Asche auf Procente berechnet. Die Asche wird mit Wasser befeuchtet, in eine geräumige Porzellanschale gebracht und mit einem Ueberschuss von Zehntel-Normal-Salzsäure auf etwa 90° erhitzt.[1]) Die Flüssigkeit wird abgekühlt, eine Kleinigkeit reines Chlorammonium und einige Tropfen Lackmustinctur zugesetzt und dann mit Zehntel-Normal-Natronlauge deutlich alkalisch gemacht. Darauf werden die hierbei ausgefällten Hydrate und die nicht aufgelösten Oxyde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Glührückstand, auf Procente berechnet, gibt die Verunreinigungen (Eisenoxyd, Thonerde uud Kieselsäure) an. Dem Filtrat und Waschwasser werden wiederum einige Tropfen Lackmustinctur zugegeben und die überschüssige Natronlauge wird mit Zehntel-Normal-Salzsäure zurücktitrirt. Die Analyse wird nach folgenden Formeln berechnet:

$$x = [A \,.\, 0{,}0028 - (B - C)] \,.\, 2{,}5 \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

worin x die Procente Magnesia, A die Anzahl Cubikcentimeter Zehntel-

[1]) Bei dieser Erhitzung verliert man keinen Chlorwasserstoff, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.

Normal-Salzsäure bedeutet, welche zu 100 *g* Schiessbaumwolle gebraucht werden; B bedeutet die Asche, C die Unreinigkeiten in Procenten.

$$y = [(B - C) - A \,.\, 0{,}002] \,.\, 3{,}5 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

worin y die Procente Kalk bedeutet. Die übrigen Bezeichnungen wie oben.

In nachfolgender Tabelle ist Analyse No. I durch Fällen ausgeführt, während die übrigen Analysen nach der obigen Methode ausgeführt sind. Die in Rubrik VII angeführten Zahlen sind die Mittelzahlen von den 5 letzten Analysen.

	Procente						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Asche	2,30	2,35	2,31	2,30	2,35	2,34	2,33
MgO	1,10	1,17	1,13	1,15	1,16	1,11	1,14
CaO	0,79	0,80	0,78	0,77	0,83	0,87	0,81
Verunreinigungen	0,39	0,38	0,40	0,38	0,36	0,36	0,38
Verunreinigungen + CaO	1,18	1,18	1,18	1,15	1,19	1,23	1,19

Die Methode lässt sich natürlicherweise auch bei anderen Stoffen als Schiessbaumwolle verwenden, nur müssen die vorhandenen Säuren aus ihren Kalk- und Magnesiasalzen durch Glühen ausgetrieben werden können.

Kopenhagen, Februar 1892.

Ueber die eudiometrische Bestimmung der Salpetersäure.

Von

Dr. **Glaser**, Assistent.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation für Elsass-Lothringen zu Rufach.)

Bekanntlich leiden alle Bestimmungen der Salpetersäure, welche auf der Ueberführung derselben in Stickoxyd mittelst Eisenchlorürs und Salzsäure beruhen, an dem Fehler, dass das gefundene Volum des Stickoxyds zu gering ausfällt, weil ein Theil des Gases durch den Sauerstoff der Absperrflüssigkeit zu salpetriger Säure oxydirt wird. Man hat diesen Mangel schon durch vielfache Aenderungen zu beseitigen gesucht; so durch Auffangen des Gases über Quecksilber oder durch Anwendung eines

Kohlensäurestroms, welchen man während der Dauer des Versuchs durch den Apparat leitete, ferner durch Benutzung möglichst kleiner Kolben, aus welchen das Stickoxyd entwickelt wurde. Aber alle diese Modificationen heben den Fehler entweder nur theilweise auf oder erfordern einen zu complicirten Apparat.

Am brauchbarsten hat sich bisher die Methode von Schlösing erwiesen. Dieselbe macht sich bekanntlich dadurch von dem erwähnten Fehler frei, dass sie das Volum des Stickoxyds mit einem annähernd gleich grossen Volum desselben Gases vergleicht, welches aus einer Salpeterlösung von bekanntem Gehalt unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen entwickelt wurde. Aber abgesehen davon, dass diese Methode stets eine Sonderbestimmung verlangt, setzt sie absolute Reinheit des Vergleichsmaterials voraus; überdies ist sie bei Wasseranalysen nicht in Anwendung gekommen, bei welchen gerade eine nur geringe Absorption des Stickoxyds um so mehr in's Gewicht fällt, als die Resultate der Analyse auf 100 *l* bezogen werden, demnach der Fehler besonders starke Vergrösserung erfährt.

Von der bekannten Reaction ausgehend, nach welcher sich Jodwasserstoffsäure und salpetrige Säure in Jod, Stickoxyd und Wasser umsetzen, ist es mir durch Anwendung einer 1 procentigen Lösung von Jodkalium als Absperrflüssigkeit gelungen, die Bildung der salpetrigen Säure bei der Bestimmung der Salpetersäure völlig zu vermeiden. Durch diese einfache Abänderung sind, wie die unten angeführten Resultate beweisen, die Analysen mit vollkommener Sicherheit ausführbar, sowohl bei salpeterhaltigen Düngemitteln, als auch bei Salpetersäurebestimmungen in Wassern. Selbstverständlich ist es hierbei nicht nothwendig, das Gas über einer vorher durch Auskochen von Sauerstoff befreiten Flüssigkeit aufzufangen, da das etwa oxydirte Stickoxyd durch die Jodwasserstoffsäure sofort wieder reducirt wird. Die Wirkung der letzteren zeigt sich sofort dadurch, dass die Absperrflüssigkeit durch das ausgeschiedene Jod anfangs gelb wird und allmählich eine dunklere Farbe annimmt.

Bei Wasseranalysen speciell ist es nothwendig, behufs Absorption von etwa gebildeter Kohlensäure, nach dem Austreiben des Stickoxyds aus dem Entwickelungskolben, das Eudiometer mit etwas Natronlauge durchzuschütteln. Diese Operation ist bei gewöhnlichen Salpeteranalysen nicht erforderlich, da die Salzsäure von der Jodkaliumlösung leicht absorbirt wird, sogar noch leichter als von Natronlauge.

Nachstehend seien noch einige Analysen angeführt. Bei den ersten Versuchen wurde reiner Kalisalpeter angewandt, von welchem 7,858 *g* in 100 *cc* gelöst waren, so dass 5 *cc* der Lösung unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen nahezu 100 *cc* Stickoxyd geben mussten.

Die folgenden Versuche wurden mit einer stark verdünnten Lösung desselben Salzes ausgeführt, dem noch eine geringe Menge kohlensauren Natrons zugesetzt war, um den etwa nachtheiligen oder störenden Einfluss einer Kohlensäureentwicklung zu constatiren, wie er eventuell bei Wasseranalysen auftreten konnte. Das Gas wurde zur Absorption der Kohlensäure mit etwas Natronlauge geschüttelt.

Schliesslich wurden noch einige unreine Chilisalpeter untersucht und die Resultate der Analysen jedesmal mit denjenigen verglichen, welche nach der Schlösing'schen Methode erhalten wurden.

I. Versuch mit der concentrirteren Lösung von Kalisalpeter.

Angewandt 0,393 *g*.

Als Absperrflüssigkeit diente:

A. destillirtes Wasser. B. Jodkaliumlösung, 1 procentig.

Gefunden:

	A.	B.	
N_2O_5 . . .	51,41 %	1) 53,33 %	2) 53,00 %
N . . .	13,31 «	1) 13,85 «	2) 13,74 «

Berechnet:

N_2O_5	53,47 %
N	13,86 «

II. Versuch mit einer um das Zwanzigfache verdünnten, mit kohlensaurem Natron versetzten Lösung.

Angewandt 10 *cc* = 0,0393 *g*.

Als Absperrflüssigkeit diente:

A. 10 procentige Natronlauge. B. Jodkaliumlösung, 1 procentig.

Gefunden:

	A.	B.
N_2O_5 . .	1) 0,0158 *g*	0,0210 *g*
	2) 0,017 *g*	0,0210 *g*

Berechnet:

N_2O_5	0,0210 *g*.

Bei einer Lösung, die im Vergleich zu der letzteren nochmals, und zwar um das Fünffache, verdünnt gewesen wäre, und die ihrem Salpetersäuregehalt nach dem Durchschnittsgehalt vieler Wasser entsprochen hätte, wären im vorliegenden Falle 11 respective 8 *g* Salpetersäure auf 100 *l* zu wenig gefunden worden, falls Natronlauge als Absperrflüssigkeit gedient hätte.

III. Versuche mit unreinen Chilisalpetern.

Die Resultate sind auf den Gehalt an Stickstoff ausgerechnet.

	Gefunden nach der Schlösing'schen Methode	Gefunden bei Anwendung von Jodkalium als Absperrflüssigkeit
	A.	B.
1.	14,76 %	14,90 %
2.	15,31 «	15,36 «
3.	15,66 «	15,97 «

Wie man sieht, stimmen die Analysen überein; man wird den etwas höheren Zahlen der unter B angeführten Resultate mehr Sicherheit zuschreiben müssen als denjenigen unter A, wenn man berücksichtigt, dass bei der Analyse reiner Kalisalpeter nach der Jodkaliummethode völlig übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

Analysen kaukasischer Weine.

Von

Mag. A. Stackmann in Tiflis.

(Aus dem kaukasischen militär-medicinischen Laboratorium.)

Zur Untersuchung gelangten zwölf Weissweine, ein Rothwein und ein Süsswein. Die Weine No. 1—8 werden in Tiflis von den in nachstehender Tabelle näher bezeichneten Firmen in Flaschen verkauft, No. 9—11 im Grossen gleichfalls in Tifliser Kellern. No. 12 ist ein notorisch reiner Kachetinerwein, welcher mir von dem Weinbergsbesitzer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde. No. 13 wird in Schläuchen von den Bauern auf den Strassen feilgeboten. No. 14 ist Champagner, vermuthlich aus dem Weine No. 6 fabricirt.

Mit Ausnahme von No. 12 und 13 waren sämmtliche Weine vollkommen klar, erstere aber setzten nach einigem Stehen einen Bodensatz

Laufende Nummer	Bezeichnung		Jahrgang	Preis	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Alkohol		100 cc Wein enthalten:							Verhältniss von Alkohol zu Glycerin	Datum der Analyse
	Firma	Herkunft				Volumprocent	Gewichtsprocent	Extract g	Säure freie g	Säure flüchtige g	Säure fixe g	Zucker g	Glycerin g	Farb- und Gerbstoff g		
1	Tschawtschawadse	Zinondaly	—	Flasche[1]) 40 Kop.	0,9930	11,29	9,10	2,2240	0,525	0,122	0,372	0,187	0,603	—	100:6,6	II. 1888
2	Dschordschadse	Kachetien	—	Flasche 40 Kop.	0,9930	10,84	7,54	2,1164	0,480	0,134	0,312	0,169	0,539	—	100:7,1	II. 1888
3	Andronikow	Alasan	—	—	0,9935	10,51	8,26	2,0804	0,577	0,144	0,397	0,092	0,503	—	100:6,1	III. 1888
4	Kachetiner Gutsbesitzer	—	—	—	0,9923	11,64	9,39	2,1350	0,577	0,157	0,381	0,126	0,561	—	100:5,9	III. 1888
5	Abamelik und Mamulow	Kachetien	—	—	0,9925	10,84	8,64	2,3580	0,517	0,133	0,351	0,135	0,608	—	100:7,0	III. 1888
6	Bagration-Muchransky	Georgien, Besitzung Muchran	1882	Flasche 30 Kop.	0,9930	10,84	8,64	2,2530	0,682	0,108	0,547	0,082	0,730	—	100:8,4	II. 1888
7	Bagration-Muchransky	—	—	Flasche 30 Kop.	0,9922	12,05	9,72	2,5030	0,600	0,085	—	0,277	0,928	—	100:9,5	IV. 1889
8	Kusanow	Kachetien	—	Flasche 80 Kop	0,9953	13,62	11,00	3,2304	0,646	0,106	0,513	0,248	0,638	0,365	100:5,8	I. 1892
9	Sabaew	—	1887	Wedro[2]) 2 R. 40 K.	0,9935	11,39	9,20	2,0172	0,622	0,176	0,402	0,180	0,576	—	100:6,2	II. 1888
10	Dschordschadse	—	—	Wedro 3 R. 75 K.	0,9910	11,20	9,08	1,5520	0,697	0,148	0,511	0,055	0,471	—	100:5,1	X. 1889
11	"	—	—	Wedro 4 R. 50 K.	0,9914	10,84	8,78	1,4880	0,705	0,164	0,500	0,057	0,411	—	100:4,6	X. 1889
12	Astawjeff	Kachetien, Dorf Sanjory	1891	Wedro 3 Rbl.	0,9935	11,36	9,15	2,0430	0,857	0,036	0,812	0,171	0,693	0,074	100:7,5	XII. 1891
13	Marktwein	—	1891	Wedro 1 R. 5 K.	0,9970	6,78	5,44	2,2240	0,538	0,116	0,422	—	0,465	0,109	100:8,5	XII. 1891
14	Bagration-Muchransky	Georgien, Besitzung Muchran	—	—	1,0233	11,35	9,14	9,7700	0,592	0,094	0,474	7,404	1,285	—	100:14,0	IV. 1888

1) Inhalt einer Flasche = 720 *cc*. 2) Inhalt eines Wedro = 12800 *cc*.

ab, in welchem bei mikroskopischer Untersuchung gefunden wurden: Calcium- und Kaliumtartrat, Saccharomyces apiculatus, Mycoderma aceti et vini.

Die Untersuchung wurde nach Borgmann's »Anleitung zur chemischen Analyse des Weines« ausgeführt, wobei nur noch Folgendes zu bemerken ist. Der Alkohol wurde bestimmt durch Ermittelung des specifischen Gewichtes des Destillates mittelst des Pyknometers. Der Extractgehalt wurde erhalten durch Eindampfen des Weines in flachen Platinschalen und nachfolgendes Trocknen im Wassertrockenschrank. Gerb- und Farbstoff wurde bestimmt nach der Methode von Neubauer-Löwenthal.

Tiflis, Januar 1892.

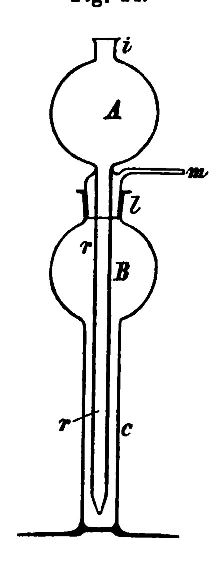
Absorptionsapparat zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.

Von

L. Blum.

Zur Absorption und Oxydation des entwickelten Schwefelwasserstoffes bediene ich mich bei meinen Schwefelbestimmungen im Eisen des in Fig. 24 abgebildeten Apparates.

Fig. 24.



Derselbe besteht aus zwei Theilen: Die Kugel A mit der Röhre r ist bei l in die Kugel B eingeschliffen; diese läuft in eine cylindrische Verlängerung c mit Fuss aus. A und B haben ein Volumen von etwa 200 *cc*, c von ungefähr 50 *cc* bei einer Höhe von circa 20 *cm*. Nachdem der Apparat mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oder Bromsalzsäure durch Eingiessen bei i beschickt ist, wird er vermittelst einer zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasröhre mit dem Entwickelungskolben verbunden. Die entweichenden Gase streichen durch die in c befindliche hohe Schicht des Oxydationsmittels und werden bei m vermittelst eines angefügten Glasrohres nach dem Abzuge oder in's Freie geleitet. Da bei diesem Apparate das gewöhnlich zwischen dem Entwickelungskolben und dem

Absorptionsapparate sich befindende Waschkölbchen überflüssig ist, so wird derselbe, um ein zu starkes Erwärmen durch überdestillirende Wasserdämpfe während der Operation zu vermeiden, in ein mit kaltem Wasser gefülltes, hohes Becherglas gestellt.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffes ist immer vollständig, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe. Zu diesem Zwecke wurde dem mit 50 *cc* ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickten Apparate bei m ein mit Cadmiumacetat getränktes, feuchtes Tuchläppchen, wie sie zu Wiborgh's colorimetrischer Schwefelbestimmung angewandt werden, vorgebunden. Es trat nie eine Gelbfärbung ein.

Der Apparat ist handlich, beansprucht wenig Raum und lässt sich bequem füllen, leeren und ausspülen. Ein Zurückschlagen der Absorptionsflüssigkeit, wie solches bei Anwendung der Kugelröhre so leicht eintritt, findet nicht statt. Diese Vorzüge haben mich bestimmt, ihn jedem anderen Absorptionsapparate für Schwefelbestimmungen vorzuziehen. Er kann durch die Firma C. Desaga, Lager chemischer Apparate in Heidelberg, bezogen werden.

Es sei mir noch gestattet, bei dieser Gelegenheit eines Handgriffes zu erwähnen, durch welchen eine schnellere Ausführung der Schwefelbestimmungen ermöglicht wird. Ich habe in dieser Zeitschrift schon hervorgehoben[1]), dass, falls man mit Bromsalzsäure in der Vorlage arbeitet, eine directe Fällung der Schwefelsäure ohne vorheriges Eindampfen des Inhaltes der Vorlage nicht angeht wegen der klebrig-harzigen bromirten Kohlenwasserstoffverbindungen, welche die Poren des Filters verstopfen, so dass die Filtration ungemein verzögert wird. Durch den gedachten Handgriff ist es mir gelungen, diesen Uebelstand zu umgehen.

Ich gebe den Inhalt der Vorlage in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 400 *cc* Inhalt und füge ein Stückchen ausgewaschenes aschefreies Filtrirpapier hinzu (den vierten Theil eines Filters von 9 *cm* Durchmesser). Diente mir Bromsalzsäure als Oxydationsmittel, dann wird der grösste Theil der Säure mit Ammoniak abgestumpft; bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd hingegen säure ich mit Bromsalzsäure an, fälle mit Chlorbaryum wie gewöhnlich und koche bis auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Hierdurch zergeht das Stückchen Filtrirpapier zu feinen Fasern, an welche sich die erwähnten Bromverbindungen ansetzen und mit niedergeschlagen werden; gleichzeitig klärt sich die

1) Diese Zeitschrift **29**, 138.

Lösung so schnell, dass man schon nach halbstündigem Absetzen in der Wärme filtriren kann. Ich nehme dazu ein doppeltes Filter. Die Filtration verläuft ganz schnell, und was noch besonders dabei hervorzuheben ist, von den vielen Schwefelbestimmungen, die ich auf diese Weise schon ausgeführt habe, ist mir noch nie eine trüb durch's Filter gelaufen.

Esch a. d. Elz, den 16. März 1892.

Ueber einen Bleigehalt der Glaswolle.

Von

L. Blum.

Im Verlaufe von gasanalytischen Arbeiten, die ich vor einiger Zeit ausführte, liess ich schwefelwasserstoffhaltige Gase durch einen Pfropfen von feiner, weisser Glaswolle, wie sie im Handel vorkommt, streichen. Hierbei schwärzte sich die Glaswolle, und die weitere Untersuchung ergab, dass die Schwärzung von der Entstehung von Schwefelblei herrühre. Die Glaswolle war mithin bleihaltig, beziehungsweise es war zu deren Herstellung ein Bleioxydglas angewandt worden.

Da bei manchen analytischen Arbeiten, wo Glaswolle angewandt wird, ein Bleigehalt derselben störend wirkt, so sei hiermit die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf das Vorkommen desselben hingewiesen. Das Bleisilicat der mir zu Gebote stehenden Glaswolle war, wahrscheinlich in Folge ihrer Feinfasrigkeit, sehr leicht angreifbar. Es dürfte sich deshalb nicht empfehlen, Säuren, wie üblich, durch bleihaltige Glaswolle zu filtriren, indem dieselben dabei durch Aufnahme eines Bleigehaltes verunreinigt würden.

Esch a. d. Elz, den 16. März 1892.

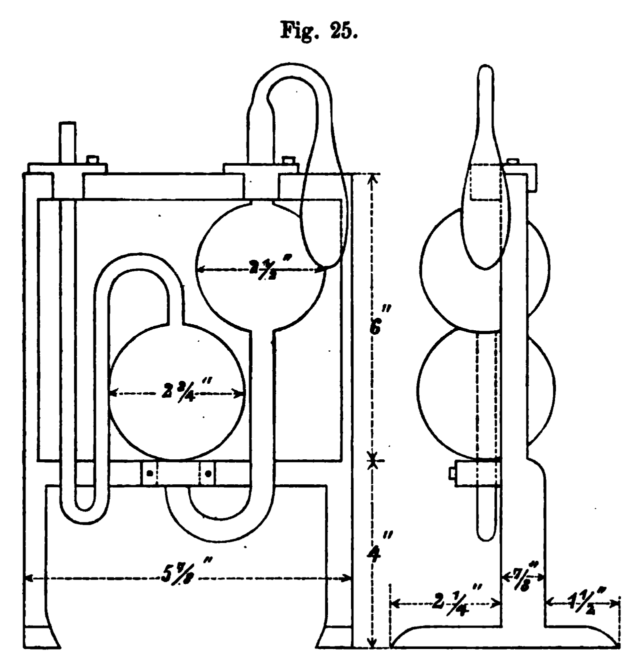
Eine verbesserte Gas-Pipette.

Von

Augustus H. Gill.

Verfasser schlägt vor, die »zusammengesetzte« Pipette von Hempel durch eine »einfache« mit Gummiblase, nach Art der Orsat'schen, versehene Pipette zu ersetzen, wie sie in Fig. 25 (Seite 293) abgebildet ist. Diese bewahrt die Reagentien eben so gut und die Beschickung und Handhabung derselben ist viel bequemer.

Fig. 25.



$^1/_4$ nat. Gr.

Statt der Einkittung der Pipettenröhre in dem eisernen Stative mit Gyps, sind verschiebbare Messingstücke, welche mit Gummischläuchen oder Korken gefüttert sind, mit Schrauben angebracht. Die Pipettenröhren können auch sehr zweckmässig in den Messingstücken befestigt werden durch Eingiessen eines geschmolzenen Gemisches von gleichen Theilen Bienenwachs und gewöhnlichem Harze. Diese Stative besitzen den Vortheil, dass die Pipetten im Falle des Zerbrechens viel leichter gewechselt werden können, und jede Pipette dazu passt.

Die Capillare ist aus weiss belegtem Glase hergestellt, so dass man nicht, wie gewöhnlich, ein in das Stativ hinter der Capillare eingesetztes Milchglasstück braucht. Das Ende der Capillare wird rauh geschliffen und somit die verdriessliche Hinausschiebung der Connectoren während der Analyse vermieden. Der Apparat kann durch die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. Berlin C. bezogen werden.

Boston Mass. U. S. A., Mass. Institute of Technology, Laboratory of Gas Analysis.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Ueber die Einheit des bei der Maassanalyse zu Grunde zu legenden Volumens spricht Charles Laurent[1]), angeregt durch den Artikel von Ost[2]), seine Ansichten aus. Er constatirt zunächst, dass in Frankreich zwei von einander unabhängige Volumeinheiten für diesen Zweck gebräuchlich sind, nämlich Litergefässe, welche bei $+ 4^0$ und solche, welche bei $+ 15^0$ C. ein Cubikdecimeter bis zur Marke enthalten.

Erstere Grundlage verwirft Laurent völlig und ist der Ansicht, dass, wenn es sich um Herstellung von solchen Litergefässen handele, die als allgemeine Grundlage des Maasssystems (wie das Urmeter und Urkilogramm in Paris) aufzubewahren seien, die Temperatur von 0^0 gewählt werden müsse. Für den praktischen Gebrauch aber empfiehlt er Gefässe anzuwenden, die bei 15^0 C. genau den Inhalt von 1 Cubikdecimeter etc. haben. Zur Aichung derselben muss man, wie Laurent zeigt, ein Litergefäss bei 15^0 C. mit einer Wassermenge füllen, welche beim Wägen in Luft einem Gewichte von 998,089 *g* das Gleichgewicht hält.[3])

Der Verfasser bespricht die verschiedenen Arten von Aichung der Gefässe und empfiehlt dabei namentlich die Pipetten, welche bis zur Marke nur das entsprechende Flüssigkeitsvolumen fassen und demnach

---

[1]) Bulletin de la société chimique du Nord de la France 1891, Bd. I, S. 20; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 461.

[3]) Dieses System hat nicht den Vorzug, wie das Mohr'sche System, bei der Arbeitstemperatur die einfache Beziehung zu der Gewichtseinheit beim Wägen in der Luft zu zeigen. (Vergl. meine Abhandlung über diesen Gegenstand diese Zeitschrift **30**, 461.) Wenn man demnach doch eine nicht einem Kilogramm beim Abwägen in der Luft entsprechende Wassermenge in dem Litergefäss hat, dann könnte man auch wahre Liter, die bei 0^0 richtig sind, verwenden. **W. F.**

bei der Benutzung ausgespült werden müssen, da diese gestatten, die verschiedensten Flüssigkeiten genau abzumessen, während die auf Ausfluss geaichten von den verschiedenen Flüssigkeiten verschieden grosse Antheile an den Wänden zurückhalten.

Von den Büretten, bei denen eine Aichung auf Ausfluss nicht zu umgehen ist, bevorzugt Laurent die Mohr'sche Form, weil bei dieser keine Neigung der Bürette während des Gebrauchs nöthig ist, und bei dem am Ende stets langsameren Ausfliessenlassen die an den Wänden haften gebliebenen Antheile genügend Zeit zum Zusammenfliessen haben.

Neue Bestimmungen der Absorptionscoëfficienten für Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol hat W. Timofejew[1]) ausgeführt. Bei denselben wurde ein nach Angabe von Ostwald construirtes Absorptiometer benutzt und besondere Sorgfalt auf vollständige Entgasung der Absorptionsflüssigkeit verwandt. Die Versuche zeigten, dass die Angaben Bunsens, Wasserstoff löse sich in Wasser und Sauerstoff in Alkohol zwischen 0 und 25^0 mit constanten Coëfficienten, unzutreffend sind; es ergab sich nämlich die Löslichkeit β

von Wasserstoff in Wasser:

$$\beta = 0{,}0215286 - 0{,}0_3 19216\, t + 0{,}0_5 17228\, t^2,$$

von Sauerstoff in Alkohol von 99,7 %:

$$\beta = 0{,}23370 - 0{,}0_3 74688\, t + 0{,}0_5 3288\, t^2.$$

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Alkohol wurde im Allgemeinen höher gefunden als die von Carius angegebenen Werthe. Der Verfasser macht ferner darauf aufmerksam, dass bei Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Methan der Absorptionscoëfficient für Wasser von 0 — 20^0 um ziemlich annähernd $^1/_8$ seines Werthes abnimmt; für Alkohol ist die Verminderung des Absorptionscoëfficienten viel geringer. Zwischen der Grösse dieser Verminderung für Wasser V (in Procenten) und dem Moleculargewicht M scheint in einigen Fällen Proportionalität zu bestehen:

$$N_2 \text{ und } CO \qquad O_2 \qquad CO_2 \text{ und } N_2O$$

$$\frac{M}{V} = \frac{28}{50} = \frac{420}{450}; \qquad \frac{32}{36} = \frac{400}{450}; \qquad \frac{44}{50} = \frac{396}{450}.$$

1) Zeitschrift f. physik. Chemie 6, 141; durch Beibl. zu den Annalen der Physik und Chemie 15, 332.

Zur bequemen Bestimmung des Volumens und des Gewichtes von Gasen hat G. J. Stoney[1]) einfache Formeln angegeben, die für die gewöhnlichen Zwecke hinreichend genaue Werthe liefern.

Bei Normaldruck von 760 *mm* und bei einer Temperatur von 21° ist das Gewicht eines Liters eines Gases W = D/12 *g* und das Volumen eines Grammes des Gases V = 12/D Liter, wenn mit D die Dichte des Gases, bezogen auf jene des Wasserstoffs als Einheit bezeichnet wird, die man in bekannter Weise aus der Formel leicht berechnen kann.

Für andere Temperaturen und Drucke, vorausgesetzt, dass dieselben nicht allzusehr von den oben genannten abweichen, wird:

$$W = \frac{D}{12} \left\{ \begin{array}{l} \pm \text{ einer Temperaturcorrection} \\ \pm \text{ einer Druckcorrection} \end{array} \right.$$

$$\text{und } V = \frac{12}{D} \left\{ \begin{array}{l} \pm \text{ einer Temperaturcorrection} \\ \pm \text{ einer Druckcorrection} \end{array} \right.$$

worin die Temperaturcorrection für je 3° Abweichung von 21° ein Procent, und die Druckcorrection für je $7^1/_2$ *mm* Differenz vom Normaldruck ebenfalls ein Procent beträgt.

Ueber den Einfluss des sauren molybdänsauren Natrons und Ammons auf das optische Verhalten wässriger Mannitlösungen macht D. Gernez[2]) im Anschluss an seine früheren Untersuchungen[3]) Mittheilungen, die wir hier nur erwähnen können.

Zur Bestimmung des Siedepunkts mit kleinen Substanzmengen fester und flüssiger Körper bringt A. Schleiermacher[4]) eine bequeme und schnell ausführbare Methode in Vorschlag. Dieselbe beruht auf demselben Princip wie die von A. Handl und R. Pribram[5]), sowie von van Hasselt[6]) angegebenen Bestimmungsweisen, nämlich auf der Ermittelung der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Dampfes der Substanz gleich dem Atmosphärendruck ist. Die Art der Ausführung ist kurz folgende: Die Substanz befindet sich in dem geschlossenen Schenkel einer U förmigen Capillarröhre, welcher ausserdem noch mit Quecksilber gefüllt ist. Der

---

1) Proc. Roy. Dublin Soc. (N. S.) **6**, 387; durch Beibl. zu den Annalen der Physik und Chemie **15**, 292.

2) Comptes rendus **112**, 1360.

3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 312.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 944.

5) Repert. d. Physik **14**, 103 und diese Zeitschrift **17**, 336.

6) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 251.

andere Schenkel ist offen und nur in seinem untersten Theil mit Quecksilber gefüllt; in diesen Schenkel wird das Thermometer eingesetzt. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade bis beide Quecksilberkuppen gleich hoch stehen und liest man nun die Temperatur ab, so hat man den Siedepunkt für die betreffende Substanz. Den normalen Siedepunkt findet man mit diesem Apparat in der Weise, dass man so lange erhitzt bis das Quecksilber im offenen Schenkel um so viel Millimeter über der anderen Kuppe steht, als der im Augenblick herrschende atmosphärische Druck unter dem normalen liegt.

Zur spectroskopischen Nachweisung des Kupfers hat G. Salet[1]) eine einfache Methode angegeben. Beim Studium des Spectrums der blauen Flamme, welche auftritt, wenn man Kochsalz auf glühende Kohlen oder Cokes wirft, fand der Verfasser, dass dasselbe mit demjenigen des Kupferchlorids übereinstimmt. Er glaubte deshalb die Erscheinung der blauen Flamme auf einen Kupfergehalt der Cokes zurückführen zu sollen und fand in der That in der Asche der letzteren Kupfer. Der Nachweis desselben gelang ihm in der Weise, dass er aus dem sauren Auszug der Asche das Kupfer auf einem Stahlstäbchen niederschlug. Dieses Stäbchen ergab, als es in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners gebracht wurde, ohne weiteres keine Flammenfärbung. Wurde aber der Flamme durch ihr beigemengte Salzsäuredämpfe chlorirende Wirkung verliehen, so trat sofort eine blaue Flamme auf.

Die Zuführung von Salzsäuredämpfen lässt sich in sehr bequemer Weise dadurch erreichen, dass man ein Bündel sehr dünner feiner Platindrähte mit flüssiger Salzsäure tränkt und in die Flamme unter das Stahlstäbchen bringt. Soll die Entwicklung von Salzsäuredämpfen etwas länger andauern, so kann man leicht eine Einrichtung treffen, welche dem Platindrahtbündel immer neue Salzsäure zuführt.

Der Verfasser empfiehlt das von ihm angewandte Verfahren zum spectroskopischen Nachweis des Kupfers im Allgemeinen.

Ueber eine Abänderung im Gebrauch des Bunsen'schen Photometers macht D. Coglievina[2]) Mittheilung. Die Einrichtung, auf deren Einzelheiten wir nicht näher eingehen können, bezweckt, die Unsicherheiten zu beseitigen, welche bei der Vergleichung der Helligkeit verschiedenartiger Lichtquellen durch die verschiedene Färbung des

[1]) Comptes rendus **110**, 282.

[2]) Journ. f. Gasbeleuchtung **23**, 522.

Lichtes bedingt werden. Zu diesem Zwecke wird auf beiden Seiten des Photometers je eine Lichtquelle der beiden zu vergleichenden Arten angewandt, und zunächst die Gesammtlichtintensität der beiden auf der einen Seite angebrachten verschiedenartigen Lampen mit der Gesammtintensität der auf der anderen Photometerseite vorhandenen Lichtquellen verglichen, ausserdem wird dann auch ein Vergleich der auf beiden Seiten des Photometers befindlichen Lampen je ein und derselben Art vorgenommen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Niederschlägen ohne Abfiltriren und Auswaschen hat schon vor 15 Jahren R. Popper[1]) eine Methode angegeben, die darauf beruht, mit Hülfe des ein für allemal bekannten specifischen Gewichtes des Niederschlages seine Menge dadurch zu ermitteln, dass einerseits der Niederschlag mit einem Theil der überstehenden Flüssigkeit und andererseits ein Theil dieser klaren Flüssigkeit in einem Pyknometer gewogen wird.

Neuerdings haben G. H. Bailey und J. C. Cain[2]), offenbar ohne Poppers Vorschlag zu kennen, dieselbe Methode empfohlen und ein zur Ausführung derselben besonders geeignetes Pyknometer beschrieben.

Der Hals dieses Pyknometers ist eine graduirte Capillare, die in den unteren Theil eingeschliffen ist, so dass man zum besseren Einfüllen denselben abnehmen kann. Ein weiterer Trichter wird dann aufgesetzt und durch denselben die Flüssigkeit mit dem Niederschlag eingegossen.

Die Eintheilung auf der Capillare hat den Zweck, ein Abkühlen bezw. Erwärmen der Versuchsflüssigkeit zu umgehen und ist deshalb in der Weise ausgeführt, dass jede Marke 100 *cc* Wasser bei einer bestimmten Temperatur entspricht.

Zum Auflösen des Eisens und Sammeln des Kohlenrückstandes bei der Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen hat Th. M. Drown[3]) vorgeschlagen einen Trichter zu benutzen, dessen Stiel von solcher Weite ist, dass er eben bequem in ein Verbrennungsrohr eingeführt werden kann. An der Uebergangsstelle des conischen Theils in den Stiel wird beim Gebrauch eine Platinspirale eingesetzt, welche den conischen Trichterraum wie mit einer Platte nach unten abschliesst. Die Spirale endigt in einen durch den Stiel des Trichters hindurchgehenden, unten heraus-

1) Diese Zeitschrift **16**, 157 u. **18**, 14.

2) Journal of the society of chemical industry **10**, 329.

3) Technol. Quarterly **20**, 552; vom Verfasser eingesandt.

ragenden Draht, an welchem man die ganze Spirale nach unten herausziehen kann.

Auf die Spirale wird eine ziemlich dicke Schicht Asbest gebracht und hierauf werden die abgewogenen Eisenspäne geschichtet. Auf letztere lässt man nun aus einem Heber die Kupferchlorid-Chlorammonium-Lösung tropfen. Nach beendeter Lösung werden etwa an den Wandungen haftende Theilchen des Rückstandes mit Asbestbäuschchen abgerieben, welche dann auf die Kohlenstoffschicht gelegt werden. Nun wird die Platinspirale herausgezogen und der Rückstand auf dem Trichter getrocknet. Ist dies geschehen, so wird der Stiel des Trichters in ein mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr eingesetzt, der Trichterinhalt mit einem Glasstab in letzteres hinabgeschoben und eventuell mit etwas Asbest nachgewischt. In der Röhre wird nun die Verbrennung in bekannter Weise ausgeführt. Der Verfasser zieht Porzellanröhren den Glasröhren vor.

Zur Vermeidung des Stossens beim Destilliren empfiehlt Parkill[1]) den Boden des Destillirkolbens inwendig durch Stehenlassen mit Flusssäure rauh zu machen. Auch in Fällen, bei denen sonst sehr heftiges Stossen einzutreten pflegt, soll auf diese Weise ruhiges Sieden erzielt werden. Nach langem Gebrauch ist eine wiederholte Aetzung vorzunehmen.

Einen Apparat zur fractionirten Destillation für grössere Flüssigkeitsmengen, welcher ein Arbeiten mit hochsiedenden und Kautschuk angreifenden Flüssigkeiten gestattet, haben Ed. Claudon und Ed. Ch. Morin[2]) angegeben. Derselbe ist in Fig. 26 (Seite 300) abgebildet. Der Ofen A trägt 2 Gasheizschlangen, von denen jede durch einen Gummischlauch mit einem besonderen Hahn verbunden ist, um den Gaszufluss besser reguliren zu können. Der Kessel B aus Kupferblech hat einen Hahn M zur leichten Entleerung des Apparats, einen Wasserstandszeiger L, eine Füllöffnung N, zu welcher ein Trichter von besonderer Form O gehört und noch eine Oeffnung zum Einsetzen des Manometers K, welches mit einer elektrischen Klingel verbunden ist und so anzeigt, wann die Flüssigkeit in dem Kessel in's Sieden kommt.

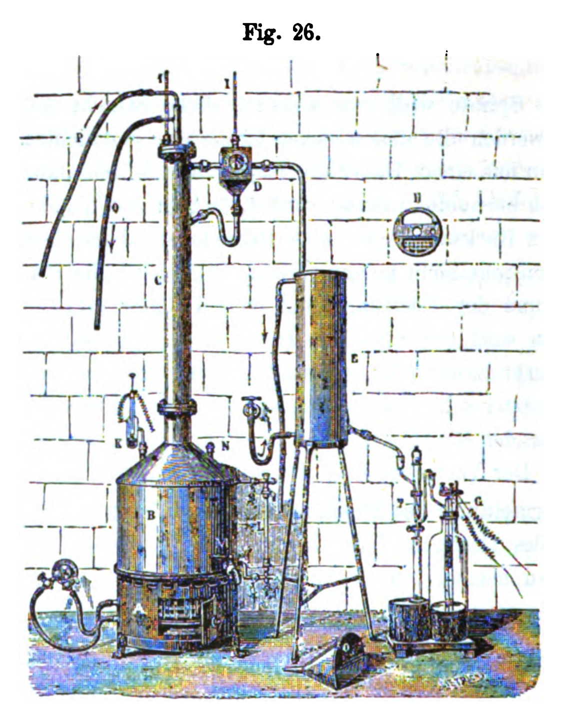
In der Colonne C befinden sich 10 Siebplatten von der in H dargestellten Form, die den Dephlegmationsplatten der in der Industrie gebräuchlichen Alkoholrectificationsapparate nachgebildet sind. In der

---

1) Pharm. Centralhalle [N. F.] 10, 378.

2) Bull. de la soc. chim. de Paris 48, 804.

Fig. 26.



Mitte derselben geht ein innerer Kühler herab, zu dem durch P Wasser zufliesst, während Q dasselbe ableitet. Durch Regulirung der Geschwindigkeit des Wasserstroms in diesem Kühler kann man die Dephlegmation regeln. Die Platten können leicht herausgenommen und gereinigt werden; ebenso kann auch der Kessel B, weil sein Boden nach M etwas geneigt ist, leicht entleert und gereinigt werden.

D ist eine Vorrichtung, die dazu dient bei schäumenden Flüssigkeiten den Schaum zurückzuhalten, während das eingesetzte Thermometer die Temperatur des übergehenden Dampfes jederzeit controliren lässt. Das Destillat gelangt von D nach dem Kühler E und von da nach dem Zwischengefäss F, aus dessen Hahn man jeden Augenblick Proben in den untergestellten Cylinder ziehen kann. Von F geht es in das Gefäss G, welches ebenfalls mit einer elektrischen Avertirung versehen ist. Der in das Gefäss eintauchende kleine Schwimmer wird durch die eintretende Flüssigkeit in die Höhe gehoben und kommt, wenn er die gewünschte Höhe erreicht hat, mit einem Platinblech in Berührung, das ebenfalls gehoben ein zweites berührt, wodurch der Stromkreis geschlossen wird.

Der Apparat bietet vor demjenigen von Le Bel-Henninger insofern einen Vortheil, als die Destillation bedeutend schneller geht und man durch Anbringung der beiden Avertirungsvorrichtungen, selbst wenn mehrere solcher Destillirapparate im Gebrauch sind, ganz gut andere Arbeiten nebenbei ausführen kann.

Zur fractionirten Destillation gibt P. Monnet[1]) einen Apparat an, der vorzüglich functioniren und Resultate liefern soll, die mit den Ergebnissen der in der Industrie gebräuchlichen grossen Rectificationsapparate übereinstimmen. Der Apparat ist in der Weise construirt, dass auf einen Kolben ein unten verengtes, 35 bis 40 *cm* hohes und 28 bis 35 *mm* weites Rohr aufgesetzt ist. Oben ist das Rohr mit einem Stopfen, in den ein Thermometer eingesetzt ist, verschlossen. Ein seitlicher Ansatz führt zu einem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler. Das hier die Colonne bildende Rohr ist mit Schrotkörnern verschiedener Grösse gefüllt. Die einzelnen Lagen sind durch runde Drahtnetzstückchen von einander getrennt und können beim Reinigen leicht getrennt herausgenommen werden. Anstatt Schrots verwendet man bei sauren Flüssigkeiten am besten Stückchen Glas oder Quarzkörner. Die von dem Verfasser mitgetheilten Belege sind sehr befriedigend.

Wir wollen nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass der Apparat im Princip völlig mit dem von Walther Hempel[2]) angegebenen übereinstimmt.

Ein Taschen-Ebullioskop zur schnellen Bestimmung des Alkohols im Wein hat H. Kappeller[3]) construirt.

Die Bestimmung des Alkohols mit dem Ebullioskop beruht bekanntlich darauf, den Siedepunkt des zu untersuchenden Weins zu ermitteln und daraus seinen Gehalt an Alkohol zu berechnen. Da nun der Siedepunkt einer Flüssigkeit abhängig ist vom Druck, so müsste man die Abweichung des Siedepunkts unter dem jeweiligen Druck bestimmen. Der Constructeur hat diesen Uebelstand nun dadurch gehoben, dass er an seinem Instrumente eine bewegliche Scala anbrachte, die vor der Bestimmung des Alkohols in der Weise eingestellt wird, dass in dem Kochgefäss Wasser zum Sieden erhitzt wird. Nun verschiebt man die Scala so, dass ihr Nullpunkt mit dem Quecksilberstand des Thermometers abschneidet.

---

1) Moniteur scientifique **31**, 335.

2) Diese Zeitschrift **20**, 592. Vergleiche auch diese Zeitschrift **23**, 365; **25**, 541.

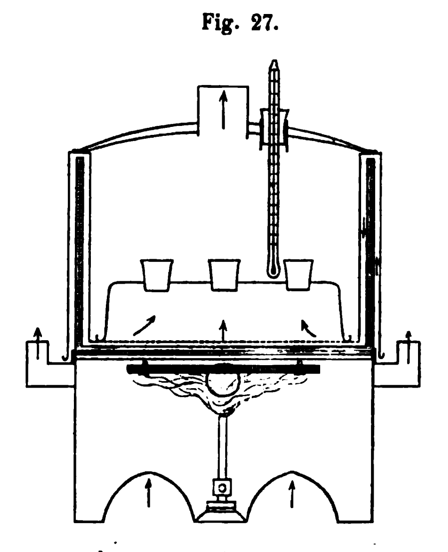
3) Die Weinlaube **23**, 241.

Bringt man in dem Kochgefäss Wein zum Sieden, so gibt die Scala an dem Punkte, bis zu welchem das Quecksilber steht, direct Volumprocente Alkohol an.

Eine Vorrichtung zum Abwägen von Oelen, welche der von Carl Mangold[1]) angegebenen ähnlich ist, hat Rudolf Hefelmann[2]) construirt. Dieselbe besteht aus einem conischen Wägegläschen in dessen geschliffenen Hals eine 2 *cc* fassende und oben mit einem Kautschukhütchen versehene Pipette eingesetzt ist. Letztere ist mit farbigen Theilstrichen bei 0,1, 0,2, 0,5 *cc* (für Abwägungen bei Bestimmungen der Jodzahl) bei 1, 1,5 und 2 *cc* (für Abwägungen bei Bestimmung der Verseifungszahl) versehen.

Luftbäder. Ein constantes Luftbad cylindrischer Form hat H. Grimshaw[3]) construirt. Möglichst grosse Wärmeausnutzung und gleichmässige Vertheilung der Wärme, sowie Vermeidung des Eintretens der Verbrennungsgase in den Trockenraum sind bei dieser Construction besonders berücksichtigt. Der Apparat ist in Fig. 27 abgebildet.

Fig. 27.



Zur Erzeugung der Wärme genügt ein Bunsenbrenner. Derselbe steht in einem geschlossenen Raum mit unteren Oeffnungen für den Luftzutritt und seitlich oben angebrachten Kaminen für den Abzug der Verbrennungsgase. Die Flamme bestreicht nicht direct den Boden des Trockenraums, sondern eine unter dem Boden eines dickwandigen, oben offenen, cylindrischen Eisengefässes befindliche Platte. Das Eisengefäss hat annähernd dieselbe Höhe wie der Trockenraum. Letzterer wird durch den inneren Raum eines doppelwandigen Cylinders aus Eisen- oder Kupferblech gebildet, welcher so über

1) Diese Zeitschrift **30**, 303.

2) Chemiker-Zeitung **15**, 989.

3) The Journal of the chemical industry **9**, 471.

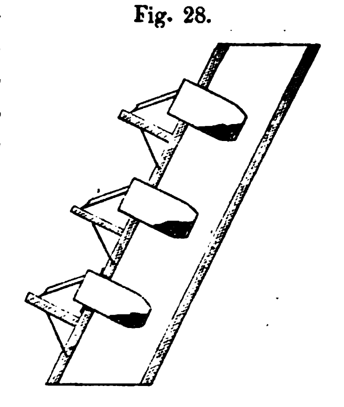
den dicken eisernen Cylinder gestülpt ist, dass sich dessen Seitenwände in dem ringförmigen Mantelraum des doppelwandigen Cylinders befinden. Der Boden des inneren Trockenraumes ist mit zahlreichen Oeffnungen zum Eintreten der Wärme versehen. Ein doppelwandiger Deckel mit Oeffnungen für ein Thermometer und für den Abzug der inneren Gase verschliesst den Trockenraum.

Thönerne Luftbäder hat M. Kretschmar[1]) für viele Zwecke sehr geeignet gefunden. Am bequemsten stellt man dieselben als unten offene Thongefässe mit Oeffnungen im Deckel zum Einsetzen des Thermometers und zum Entweichen der warmen Luft her. Man stellt diese Thongefässe auf von unten zu erhitzende Eisenplatten, auf welchen man Drahtgestelle zur Aufnahme der zu erhitzenden Gegenstände anbringt.

Die Thonluftbäder haben den Vorzug grosser Billigkeit und sind gegen in dem Arbeitsraum eintretende rasche Temperaturschwankungen durch Oeffnen von Thüren oder Fenstern viel unempfindlicher wie solche aus Metall. Letzteren gegenüber haben sie den Nachtheil, dass sie sich wesentlich langsamer anheizen lassen.

Eine Esse, die sich besonders zur Aschenbestimmung backender Steinkohlen eignet, hat O. Binder[2]) construirt. Dieselbe gestattet mittelst eines Bunsenbrenners 3 Tiegel auf einmal zu erhitzen; dabei verfährt man so, dass die frischen Proben oben eingesetzt werden, wodurch eine Verkokung verhindert wird. Die in Fig. 28 abgebildete Vorrichtung ist eine Thonröhre, die man um Risse zu vermeiden zweckmässig mit Eisenblech umgibt. Die Oeffnungen für die Tiegel liegen über einander. Unter jeder derselben befindet sich eine Stütze zum Auflegen des Tiegeldeckels. Dieselben können ebenfalls aus Eisenblech sein.

Fig. 28.



Ein durchsichtiges Wasserbad, welches gestattet Reactionen in eingesenkten Reagensgläsern zu beobachten, ohne dieselben aus dem Bade herauszunehmen, hat E. Sauer[3]) construirt. Dasselbe besteht aus

1) Chemiker-Zeitung 15, 299.
2) Chemiker-Zeitung 15, 524.
3) Chemiker-Zeitung 14, 668.

einem kugelförmigen Glasgefäss ohne Hals mit weiter oberer Oeffnung. Auf letztere wird eine Kupferscheibe gelegt, die 5 Oeffnungen hat. Eine derselben trägt ein Thermometer, die 4 anderen sind zur Aufnahme von Reagensgläsern bestimmt. Letztere werden durch federnde Hülsen gehalten.

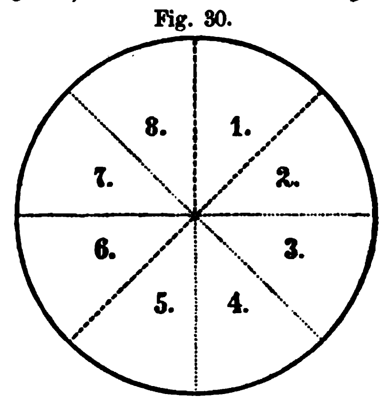
Ein Dialysator für Versuchszwecke wird von A. Schneider[1]) angegeben. Das äussere Gefäss ist ein becherförmiges oder auch conisches aus starkem Glas. Im oberen Drittel ist es ausgebaucht und an der Uebergangsstelle mit drei Ansätzen versehen. Auf diesen Ansätzen ruht ein unten abgeschnittener Trichter und in diesen wird ein Pergamentpapierfilter gelegt. Das Filter muss so gross sein, dass es noch $1-1^1/_2$ *cm* über den oberen Rand des Trichters herausragt. Die zu dialysirende Substanz kommt in das Filter, dann gibt man in das Gefäss soviel Wasser, dass es etwa 1 *cm* über den oberen Rand des Trichters zu stehen kommt. Hierdurch kommt das Filter zum Schwimmen und wird so die für die Dialyse günstigste Bedingung erreicht.

Das Pergamentpapier wird entweder nach Art der gewöhnlichen Filter gefaltet, oder zweckmässig in die von Hehner[2]) vorgeschlagene Falterfilterform gebracht. Bei der gewöhnlichen Sternfilterfaltung bricht das Pergamentpapier zu leicht.

Ein einfaches Faltenfilter, welches O. Hehner[3]) und Henry D. Richmond empfehlen, ist in Fig. 29 abgebildet. Das Papier wird in bekannter Art 3 mal gebrochen, so dass nach dem Wiederauseinanderfalten 8 Felder zu sehen sind (Fig. 30). Von der Innenfläche gesehen,

Fig. 29.

Fig. 30.



1) Pharm. Centralhalle [N. F.] **9**, 144.

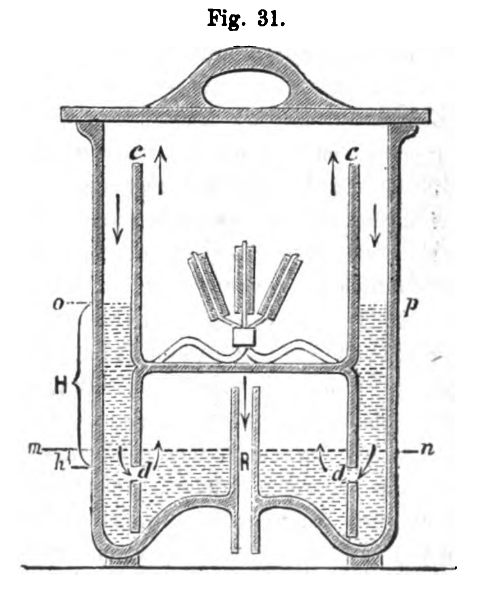
2) Siehe den folgenden Artikel dieses Berichtes **18**, 2.

3) The Analyst

sind nun die Brüche .... nach oben, die .. .. nach unten gerichtet. Der zwischen 4 und 5 befindliche Bruch wird umgekehrt, also nach oben gebogen, hierauf werden die Flächen 2 und 8 je zur Hälfte hinter 1, sowie 4 und 6 je zur Hälfte hinter 5 gebogen und das Filter ist fertig.

Einen Dosenexsiccator, der nach dem Einsetzen heisser Gegenstände ein Entweichen von Luft und beim Erkalten ein Eindringen trockner Luft ermöglicht, in dem sich demnach keine dem Oeffnen hinderliche Luftverdünnung bilden kann, hat L. Ehmann[1]) construirt. Die Fig. 31 veranschaulicht die Einrichtung. Der untere Raum wird bis zur Höhe mn und der ringförmige Raum zwischen dem äusseren und inneren Cylinder bis zur Höhe op mit Glasperlen gefüllt. In den ringförmigen Raum wird concentrirte Schwefelsäure gegossen, bis sie im unteren Theile das Niveau mn erreicht hat. In dem inneren Cylinder befindet sich ein Gestell aus Draht und Thonröhren zur Aufnahme von Tiegeln etc. Wird die Luft im Innern des Exsiccators erhitzt, so kann sie durch c, d und R entweichen. Nach dem Abkühlen kann dann Luft auf dem umgekehrten Wege eintreten und muss dabei die Schwefelsäureschicht passiren, so dass sie ganz getrocknet wird. Durch h und H sind die beim Aus- respective Eintritt der Luft in den ringförmigen Raum sich einstellenden Schwefelsäure-Niveaus angedeutet.

Fig. 31.



Eine Modification des Flaschenverschlusses, den er vor kurzem angegeben hat[2]), empfiehlt A. Gawalowski[3]). Dieselbe hat den Zweck den Abschluss luftdicht zu machen, ohne doch ein zu festes Anliegen des Glasstöpsels an dem Flaschenhals nöthig zu machen.

1) Chemiker-Zeitung **15**, 202.
2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 697.
3) Die Oel- und Fett-Industrie **9**, 114; vom Verfasser eingesandt.

Die Abänderung besteht darin, dass entweder in einer Rinne der übergreifenden Glocke, oder in einer Rinne des Halses ein Gummiring angebracht wird, so dass durch denselben zwischen Glocke des Stöpsels und Flaschenhals eine Dichtung gebildet wird.

Büretten. Einige Bürettenformen theilt P. N. Raikow[1]) mit. Der Verfasser hat versucht, die den Mohr'schen Hahnbüretten und den Geissler'schen Glasstopfenbüretten anhaftenden Mängel zu beseitigen und die neuen Apparate daher so construirt, dass Hahn oder Glasstopfen entweder ganz entfernt, oder da angebracht sind, wo sie nicht in directe Berührung mit der Flüssigkeit kommen.

Gegenüber den Büretten von Binks und Gay-Lussac sollen die neuen Büretten weit handlicher sein.

Wir müssen uns hinsichtlich der Einzelheiten der Construction dieser Büretten, ebenso wie hinsichtlich einer von W. Schmitz-Dumont[2]) vorgeschlagenen, übrigens durchaus nicht neuen Bürettenform mit dem Hinweis auf das Original begnügen. Wir wollen nur hervorheben, dass bei diesen sämmtlichen Büretten die Flüssigkeit dadurch am Ausfliessen verhindert wird, dass das obere Ende derselben verschlossen ist, was bekanntlich in verschiedener Beziehung Uebelstände mit sich bringt.

Einen Glashahnverschluss für Büretten und chemische Apparate hat C. Gerhardt[3]) construirt. Derselbe besteht aus zwei Röhren, welche quer zur Rohrrichtung mit auf einander geschliffenen und mit je einer Oeffnung versehenen, ebenen Glasplatten ausgerüstet sind, die behufs Erzielung eines vollkommenen Verschlusses durch Federn an einander gepresst werden. Durch eine geringe Drehung werden die Oeffnungen der Glasplatten auf einander gebracht, so dass die Flüssigkeit in vollem Strahl oder in einzelnen Tropfen ausfliessen kann. Das Princip dieses Verschlusses ist demnach sehr ähnlich wie bei dem von Dannbacher[4]) angegebenen.

Einen Bürettenschwimmer für undurchsichtige Flüssigkeiten hat H. Rey[5]) construirt. Ein Doppelkugelschwimmer ist in seiner Schwere

---

[1]) Chemiker-Zeitung **15**, 882.
[2]) Chemiker-Zeitung **15**, 1239.
[3]) D. R.-P. 43090; durch Chemiker-Zeitung **12**, 598.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 696
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2098; vom Verfasser eingesandt.

so bemessen, dass er nur bis zu seiner verengten Stelle zwischen beiden Kugeln einsinkt. Die obere Kugel ist etwas kleiner als die untere und mit einem Strich (Ablesestrich) versehen. Der Schwimmer soll die den anderen ähnlichen Instrumenten anhaftenden Mängel nicht besitzen.

Zwei Vorrichtungen zum selbstthätigen Nachfüllen beim Filtriren hat O. Kleinstück[1]) construirt. Dieselben sind in Fig. 32 und 33 abgebildet. Der Verfasser bemerkt, dass seine bereits früher angegebenen



Fig. 32.

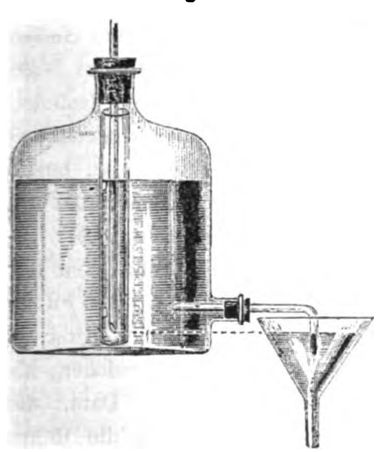
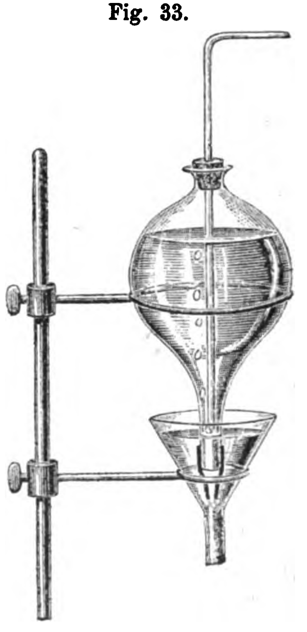


Fig. 33.



Vorrichtungen zum selbstthätigen Nachfliessen abzudampfender Flüssigkeiten[2]) sich auch ohne Weiteres auf die Filtration anwenden lassen.

Zum Filtriren von Flüssigkeiten, bei denen es darauf ankommt den Niederschlag möglichst vollständig absitzen zu lassen, benutzt der Verfasser einen den früher angegebenen fast gleichen Apparat (Fig. 32), bei welchem jedoch die Mariotte'sche Röhre von einem weiten, lose auf dem Boden der Flasche stehenden Glasrohre, dessen oberes Ende über den Flüssigkeitsspiegel herausragt, umgeben ist, so dass die aus der Mariotte'schen Röhre aufsteigenden Luftblasen den Niederschlag nicht aufrühren können.

---

1) Chemiker-Zeitung **14**, 666.
2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 65.

In dieser Mariotte'schen Flasche wird der abzufiltrirende Niederschlag erzeugt. Lässt man nun nach dem Absitzen die überstehende Flüssigkeit in ein dicht unter das Ausflussrohr gebrachtes Filter laufen, so stellt sich dieselbe hier eben so hoch ein wie die untere Mündung des Mariotte'schen Rohres.

Während die eben besprochene Anordnung nur eine Trennung der Hauptflüssigkeitsmenge von dem Niederschlag ermöglicht, gestattet die zweite Vorrichtung (Fig. 33, Seite 307) eine vollständige Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlag. Die Anordnung ist leicht verständlich.

Ueber dem Trichter ist ein unten verjüngtes, kugelförmiges Gefäss, von der Form der gewöhnlichen Scheidetrichter, so aufgehängt, dass seine untere Mündung sich ziemlich tief innerhalb des Trichters befindet. Ueber dieses untere Ende ist ein Stück Kautschukschlauch gezogen und durch dieses ist die später als Mariotte'sches Rohr dienende, lange, unten offene Glasröhre gesteckt. Hierdurch wird das Gefäss unten abgeschlossen und kann von oben mit der zu filtrirenden Flüssigkeit gefüllt werden. Setzt man hierauf oben den Stopfen auf und zieht das enge Rohr so weit in die Höhe, dass seine untere Mündung den Filterrand nicht ganz erreicht, so beginnt die Flüssigkeit auf das Filter zu fliessen, kann aber keinen höheren Stand in demselben erreichen, als dem unteren Ende der Mariotte'schen Röhre entspricht. Damit die Luftblasen besser emporsteigen können, ist es nöthig, dass die Röhre unten schief abgeschnitten ist.

Einen kleinen Apparat zur Erhaltung constanten Niveaus in Wasserbädern gibt Magnet[1]) an. Die Vorrichtung besteht aus einem 50 bis 100 *cc* fassenden Pulverglase mit dreifach durchbohrtem Stopfen. In die eine Bohrung ist ein Trichter eingesetzt, während in die anderen je ein Heber eingepasst ist. Der eine davon taucht mit seinem äusseren Ende in das betreffende Wasserbad und ragt nur mit einem sehr kurzen, schief abgeschnittenen Schenkel in das Pulverglas.

Bei dem anderen Heber ist der äussere Schenkel nur wenig länger als der innere, welcher bis fast auf den Boden des Glases reicht. Der höchste Punkt dieses Hebers liegt etwas höher als derjenige des zum Wasserbade führenden. Das durch den Trichter zufliessende Wasser füllt zunächst das Glas, steigt in den Heberröhren aufwärts und fliesst

---

1) Journal Pharm. chim. (5. série) **23**, 52; durch Chemiker-Zeitung **15**, R. 22.

in das Wasserbad ab, bis dasselbe soweit gefüllt ist, dass das untere Ende des Hebers in das Wasser eintaucht. Nun tritt der andere Heber erst in Wirksamkeit und führt das zufliessende Wasser ab, bis er durch das Sinken des Niveaus in dem Wasserbade ausser Function tritt.

Auf ein Spritzflaschenventil, welches M. Kretschmar[1]) für die Verwendung heisser Flüssigkeiten empfiehlt, können wir hier nur hinweisen.

Einen einfachen Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Mineralöl mit elektrischer Zündung hat H. N. Warren[2]) construirt.

Ein Proberohr, das oben trichterförmig erweitert ist, und in welches zwei Platindrähte eingeschmolzen sind, ist in ein etwa 1 Liter fassendes und mit einem Thermometer ausgerüstetes Wasserbad eingesetzt und mittelst Korkes befestigt. Etwa 30 *g* des zu untersuchenden Oeles werden in die Proberöhre gebracht. Die Platindrähte stehen mit einem Inductionsapparat in Verbindung, welcher Funken von circa 12 *mm* Länge zu erzeugen vermag. Nachdem die Temperatur des Bades etwa 35° C. erreicht hat, beginnt man damit elektrische Funken über dem Oele überspringen zu lassen. Wenn die Detonationen etwas stärker werden, entfernt man die Flamme unter dem Bade und lässt nun alle paar Secunden einen Funken überschlagen. Die Temperatur, bei welcher keine Explosion mehr eintritt, betrachtet Warren als den Entflammungspunkt.

Der Apparat kann ohne genaue Präcisirung der Dimensionen etc. natürlich keine genaueren Werthe liefern, als man sie auch bei den noch primitiveren Bestimmungen erhält, bei welchen über der von unten allmählich erwärmten Oelschicht ein kleines Zündflämmchen in kurzen Zeiträumen hinweg geführt wird. (W. F. u. S.)

Zur Aufbewahrung von Flusssäure und Kieselfluorwasserstoffsäure empfiehlt R. Benedikt[3]) an Stelle der bisher üblichen Guttaperchaflaschen, welche stets Verunreinigungen, namentlich Eisen, an die Flusssäure abgeben, solche aus reinem Hartgummi und hat solche durch H. Trommsdorff in Erfurt herstellen lassen.

---

1) Chemiker-Zeitung **15**, 299.
2) Chem. News **62**, 311.
3) Chemiker-Zeitung **15**, 881.

In solchen Flaschen soll sich die Flusssäure selbst bei sehr langem Aufbewahren rein erhalten. So fand Benedikt in einer Probe, die sich über ein Jahr in einer solchen Flasche befunden hatte, nur 0,0005 *g* Rückstand in 25 *cc*.

Hartgummiflaschen sind auch bisher schon von verschiedenen Seiten zum Versandt und zur Aufbewahrung der Flusssäure angewandt worden, doch scheinen dieselben meist nicht aus ganz reinem Hartgummi zu bestehen, denn die uns vorgekommenen derartigen Flaschen zeigen meist denselben Uebelstand wie Guttaperchaflaschen, dass sie an die Flusssäure Verunreinigungen abgeben. (W. F. u. S.)

Zur Herstellung von Metallgefässen zum Laboratoriumsgebrauch macht H. N. Warren[1]) Angaben. Als Ersatz für Platintiegel empfiehlt derselbe Platinblech in Art der gewöhnlichen Filter zu falten und die so gewonnenen Gefässchen zu verwenden.

Silber- und Goldtiegel fertigt Warren auf elektrolytischem Wege in der Weise an, dass er einen Porzellantiegel von entsprechender Grösse aussen mit einer Auflösung von Pyroxylin in Aether bestreicht, durch Anblasen trocknet und dann in eine Lösung von salpetersaurem Silber, respective von Goldchlorid, taucht. Nun wird der mit der betreffenden Lösung benetzte Tiegel über starker Schwefelsäure getrocknet, wobei unter Gasentwicklung Reduction eintritt, und eine dünne, metallische Schicht gebildet wird. Durch Einbringen des Tiegels in eine Auflösung des entsprechenden Metalls und Einschaltung in einen elektrischen Strom wird eine je nach der Zeitdauer und der Stärke des Stromes dünnere oder dickere Schicht des Metalls auf den Tiegel niedergeschlagen. Dieselbe lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen leicht ablösen und bildet dann die gewünschten Tiegel.

Um Flaschen oder ähnliche Gefässe mit einer dünnen Schicht von Kupfer zu überziehen verfährt Warren so, dass er auf dem betreffenden Gefässe einen Antimonspiegel herstellt. Diesen benutzt er als leitende Schicht, um auf derselben elektrolytisch Kupfer abzuscheiden.

Die Darstellung sehr reinen Platins und sehr reinen Iridiums ist W. C. Heräus[2]) in neuerer Zeit gelungen. Ausser dem grossen Interesse, welches diese Thatsache namentlich für physikalisch-wissenschaftliche Zwecke darbietet, ist dieselbe auch für chemische Kreise dadurch be-

1) Chem. News **64**, 146

2) Zeitschrift für Instrumentenkunde **11**, 262; vom Verfasser eingesandt.

sonders beachtenswerth, dass sich diese beiden reinen Metalle zu Legirungen von wesentlich höherem Iridiumgehalt (bis zu 40 % Iridium) wie bisher möglich vereinigen lassen. Diese Legirungen sind viel widerstandsfähiger als das gewöhnlich zu Platingefässen verwandte Metall. Der Draht aus denselben soll in vieler Hinsicht dem Stahldraht sehr ähnlich sein. Zu Tiegeln und sonstigen Gefässen für chemische Zwecke, an welche hohe Anforderungen bezüglich der Widerstandsfähigkeit gestellt werden, eignen sich diese Legirungen ganz besonders gut.

Zur bequemen und schnellen Darstellung von Schwefelammonium empfiehlt Ed. Donath[3]) gepulverten Salmiak in eine Retorte zu bringen, mit einer Auflösung von Schwefelnatrium (1 Theil krystallisirtes Schwefelnatrium in $2^1/_2$ Theilen heissem Wasser) zu übergiessen und etwa die Hälfte des Inhalts in eine gut gekühlte Vorlage zu destilliren.

Man erhält so eine ziemlich concentrirte Lösung des Reagens.

Reagenspapier zum Nachweis von Chloriden bereitet Hoogoliet[4]) auf folgende Art: Salpetersaures Silber wird mit Kaliumchromat gefällt und der Niederschlag durch etwas Ammoniak in Lösung gebracht. In diese Lösung taucht man Streifen von Filtrirpapier, die noch feucht durch eine verdünnte Lösung von Salpetersäure gezogen werden, so dass das Silberchromat auf dem Filter fein vertheilt wird. Das getrocknete rothe Reagenspapier, in eine Chloride enthaltende Lösung getaucht, entfärbt sich unter Bildung von Chlorsilber sofort.

Wasser mit 0,03 % Chloriden entfärbt ein solches Papier schon nach wenigen Secunden.

Als Conservirungsmittel für Lackmuslösung benutzt B. Balli[5]) anstatt der von ihm früher empfohlenen Salicylsäure jetzt Phenol, da dasselbe keine Wirkung auf den Farbstoff ausübt. Hat man nach irgend einem der bekannten Verfahren eine neutrale Lackmuslösung bereitet, so braucht man derselben nur etwas Phenol bis zum vorwaltenden Geruch zuzusetzen und sie in einer Stöpselflasche zu verschliessen; ein Schimmeln ist nicht mehr zu befürchten und die Lösung hält sich Jahre lang unverändert.

---

3) Chemiker-Zeitung **15**, 1021.

4) Pharm. Weekblad; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **12**, 268.

5) Chemiker-Zeitung **15**, R. 68.

Zu dem gleichen Zwecke empfiehlt W. Duncan[1]), dem bei der Herstellung der Lackmustinctur zu verwendenden Wasser einen Zusatz von Chloroform zu geben. Die Verwendung des Indicators soll nicht beeinträchtigt werden.

Ueber die Anwendung des Saftes der reifen Beeren des Hollunders als Indicator hat Claude C. Hamilton[2]) Versuche gemacht. Der neue Indicator stellt in saurer und neutraler Lösung eine granatrothe Flüssigkeit dar, die, wenn man sie mit einem Alkali in geringem Ueberschuss versetzt, grün wird. Gegenversuche mit Rosolsäure und Phenolphthaleïn, die der Verfasser ausführte, ergaben, dass der neue Indicator mit der Rosolsäure genau übereinstimmende Resultate liefert, dagegen mit Phenolphthaleïn verglichen um einige Zehntel Cubikcentimeter abweicht.

Der Umschlag der Farben aus roth in grün und umgekehrt, soll viel schärfer sein als der Farbenumschlag bei Anwendung von Lackmus.

Die Seide als Indicator für gewisse Reactionen schlägt A. Ganswindt[3]) vor. Der Verfasser verfolgte die von O. N. Witt[4]) gemachte Beobachtung, dass Fuchsinseide, wenn man sie in absoluten Alkohol taucht, an diesen ihren sämmtlichen Farbstoff abgibt, worauf bei Wasserzusatz wieder Färbung der Seide eintritt. Der Verfasser fand, dass bei vorsichtigem Wasserzusatz zu mit Alkohol übergossener, ursprünglich mit Fuchsin gefärbter Seide zuerst gar keine Veränderung eintritt. Setzt man den Zusatz von Wasser jedoch fort, so tritt ein Moment ein, wo der ganze Farbstoff von der Seide wieder aufgenommen wird und sich die Lösung vollständig entfärbt.

Der Alkohol mit seiner energischen Affinität zu Wasser entzieht zunächst dem Fibroin-Fuchsinhydrat sein Hydratationswasser, welches das Bindeglied für die Verbindung von Fuchsin mit Fibroin darstellt. Damit wird die Affinität zwischen Fibroin und Fuchsin aufgehoben; die chemische Verbindung Fuchsinseide zerfällt in ihre Componenten, das wasserfreie Fuchsin löst sich im Alkohol und die Seide erscheint ungefärbt. Der Farbstoff geht wieder auf die Seide über, wenn dem Alkohol genügend Wasser zugefügt wird.

---

1) Pharm. Journ. u. Trans.; durch Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **11**, 165.

2) Amer. Drug. **20**, 50; durch The Analyst **16**, 79.

3) Pharm. Centralhalle [N. F.] **12**, 119.

4) Färberzeitung; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **12**, 114.

Der Verfasser schlägt vor, die Anwendung der Seide, oder sonstiger Gespinnstfasern, so weit sie ein analoges Verhalten zeigen, zu verallgemeinern, da sich der Uebergang mit ausserordentlicher Schärfe vollzieht und voraussichtlich noch eine Reihe von Fällen existiren, in denen ein ähnliches Verhalten der Fasern stattfindet.

Ein neues Entfärbungsmittel, welches die Bezeichnung Pflanzenblutkohle trägt und als Ersatz für animalische Blutkohle dient, beschreibt W. Müller[1]). Die neue Substanz ist von P. Degener aufgefunden worden und wird durch Verdampfen und Verkohlen der bei der Behandlung von Holz mit alkalischen Laugen unter Druck entstehenden Flüssigkeiten erhalten.

Das Vermögen der neuen Substanz gefärbte Flüssigkeiten zu entfärben, soll weit grösser sein als das der animalischen Blutkohle; ausserdem ist der Preis ein zehnfach geringerer. Bei ihrer Anwendung sind Flüssigkeiten, die sauer reagiren, nicht schädlich, dagegen sind solche mit alkalischer Reaction, die mehr als 0,04 *g* Kalk in 100 *g* enthalten, auszuschliessen. 0,5 bis 1,5 *g* der Kohle genügen meist zur Entfärbung von 1 *l* Flüssigkeit. Modriges Wasser liefert nach Behandlung mit der Kohle ein vollkommen klares, geruch- und geschmackloses Destillat.

Durch langes Lagern gelb gewordener Spiritus wird entfärbt, ebenso Oele und Vaselin.

Gelb gewordener Salmiakgeist und destillirtes Glycerin werden gleichfalls entfärbt.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten auf ihren Gehalt an Zucker durch Polarisation leistet die Pflanzenblutkohle gute Dienste.

Gebrauchte Pflanzenblutkohle kann durch Behandeln mit reiner Salzsäure, Glühen und Auswaschen vollkommen regenerirt werden.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Zur Bestimmung des Kalks in Gegenwart von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde und Mangan. H. Immendorff[2]) hat vorgeschlagen, die Bestimmung des Kalks in Substanzen, welche viel Phosphorsäure

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1890, S. 714; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **12**, 23.

[2]) Landw. Versuchs-Stationen **34**, 379.

enthalten, in der Weise vorzunehmen, dass man den Kalk aus der schwach salzsauren Lösung, ohne Abscheidung von Phosphorsäure und Eisenoxyd, mit oxalsaurem Ammon fällt; der ausgewaschene Niederschlag wird alsdann in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Oxalsäure in der erhaltenen Lösung mit Permanganat titrirt. Immendorff theilt als Beleganalysen sehr gut übereinstimmende Bestimmungen des Kalks in Phosphoriten und Thomasschlacken mit.

O. Reitmair[1]) hat diese Methode etwas abgeändert und berichtigt. Nach demselben bewirkt man die Abscheidung des Kalks aus einer Lösung, welche Phosphorsäure und Kieselsäure neben Eisen, Thonerde, Mangan und Magnesia enthält, indem man die Fällung des Kalks als Oxalat entweder aus schwach salzsaurer, oder aus essigsaurer Lösung, oder auch nach der Vorschrift von A. Classen[2]) vornimmt. Nach Classen verdampft man die salzsaure Lösung der Substanz, nachdem die vorhandene Kieselsäure abgeschieden und abfiltrirt ist, zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man zur Oxydation des Eisens mit etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, erwärmt und fügt die zwei- bis dreifache Menge der angewandten Substanz an neutralem Kaliumoxalat (1 Theil Kaliumoxalat in 3 Theilen Wasser) hinzu. Ist das ausgeschiedene Calciumoxalat nicht rein weiss, so setzt man noch etwas Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser hinzu und digerirt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt, zunächst mit heissem Wasser, welchem etwas Ammoniumoxalat zugesetzt ist, und schliesslich mit reinem heissem Wasser ausgewaschen.

Das so auf die eine oder andere Art erhaltene Calciumoxalat ist frei von Phosphorsäure, enthält aber stets grössere oder geringere Mengen von Oxalaten der anderen Oxyde und ausserdem zuweilen etwas Kieselsäure, wenn letztere zuvor nicht abgeschieden wurde. Am wenigsten verunreinigt erscheint der Niederschlag, wenn der Kalk nach der Vorschrift von Classen gefällt wird.

Zur Entfernung der fremden Oxyde aus dem Kalkniederschlage wird zunächst die Oxalsäure durch Glühen des Niederschlags zerstört, das entstandene Calciumcarbonat in Salzsäure gelöst und nach dem Eindampfen der Kalk am besten wieder nach der Vorschrift von Classen gefällt.[3])

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 357.

[2]) A. Classen, Handbuch der quantitativen chemischen Analyse, 3. Aufl., S. 40. — Vergl. auch diese Zeitschrift **18**, 373.

[3]) Der so erhaltene oxalsaure Kalk ist frei von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde und Magnesia und enthält höchstens noch Spuren von Mangan und Kieselsäure.

Die Bestimmung des Kalks in dem sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschenen Niederschlage kann nun entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege vorgenommen werden.

Dieses Verfahren kann nur auf Kosten der Genauigkeit der Resultate dadurch gekürzt werden, dass man die Zerstörung der Oxalsäure nach der ersten Fällung unterlässt, den Kalkniederschlag direct in Salzsäure löst und denselben nach Zufügen von etwas Ammoniumoxalat mit Ammon und Essigsäure wieder hervorruft.

Den ersten Kalkniederschlag kann man auch in der Weise von den fremden Oxyden befreien, dass man denselben nach dem Glühen in Salzsäure löst, die Lösung mit etwas Bromwasser oxydirt und durch Fällung mit Ammon oder mit Ammon und Schwefelammonium die Verunreinigungen abscheidet; aus dem sich ergebenden Filtrate wird alsdann der Kalk zum zweiten Male gefällt. Dieses Verfahren ist jedoch nach Reitmair weniger zu empfehlen, da der hierbei erhaltene Ammon-, beziehungsweise Schwefelammoniumniederschlag in der Regel nicht frei von Kalk ist.

Der Verfasser benutzte zu seinen Versuchen Thomasschlacke, welche einen hohen Gehalt an Mangan, Eisen und Kieselsäure zeigte. Die erhaltenen Resultate waren bei einmaliger Fällung nach Classen im Mittel um 0,81 % zu hoch; die doppelte Fällung nach Classen erwies sich dagegen als die sicherste Reinigungsmethode und scheint richtigere Resultate zu ergeben, als eine Bestimmung des Kalks nach Entfernung der übrigen Oxyde durch Ammon- und Schwefelammoniumfällung. Die einfache Fällung in verdünnter essigsaurer oder schwach salzsaurer Lösung lieferte, je nachdem der Kalk gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt wurde, im Mittel um 1,3 %, beziehungsweise 1,02 % zu hohe Werthe, während der Fehler bei wiederholter Fällung im Mittel 0,14 %, beziehungsweise 0,19 % betrug.

Die Versuche von Reitmair bestätigen die frühere Angabe von A. Classen[1]), dass namentlich das vorhandene Manganoxydul die Bestimmung des Kalks nachtheilig beeinflusst, da eine Fällung von Calciumoxalat in Gegenwart von Manganoxydulsalzen unmöglich ist, ohne Mitfällung von wenigstens geringen Mengen von Manganoxyduloxalat. Eine weitere Verunreinigung des Kalkniederschlages wird durch die Gegenwart von Eisen bedingt, indem sich durch Zerlegung des Oxalat-Doppelsalzes und Reduction des Ferrioxalats schwer lösliches Ferrooxalat bildet,

---

1) Diese Zeitschrift **16**, 318.

und dieses mit in den Niederschlag eingeht. Um diese Bildung von Ferrooxalat möglichst zu vermeiden, arbeitet man am besten nach der Vorschrift von Classen. Die Filtrate der hierbei erhaltenen Kalkfällung trüben sich zuweilen, bei Gegenwart von viel Eisen, plötzlich beim Nachwaschen, weil die Oxalatdoppelsalze in verdünnter Lösung leichter zerlegt werden und das schwer lösliche Ferrooxalat dann ausfällt.

Bei der Fällung des Calciumoxalats in verdünnter essigsaurer oder salzsaurer Lösung nach vorhergegangener Oxydation hat man allzu grosse Verdünnung zu vermeiden und eine möglichst kurze Fällungszeit einzuhalten. Die sich bei längerem Stehen, besonders im Lichte, auf dem Calciumoxalat bildenden citronengelben Abscheidungen sind ein Gemenge von Ferrooxalat und Manganoxyduloxalat, oder bei Abwesenheit von Mangan reines Ferrooxalat[1]).

Bei der Filtration der aus verdünnten Lösungen gefällten Kalkniederschläge ist nach dem Verfasser ein besonders gutes Filtrirpapier erforderlich; zweckmässig benutzt man hierbei ein dünnes und festes Papier, während für die weniger empfindlichen Fällungen nach Classen ein dickeres Papier verwandt werden kann.

Als Reagens auf Mangan benutzt Denigès[2]) Natriumhypobromitlösung. 1 bis 2 *cc* von dem Reagens rufen noch in sehr verdünnten Lösungen eines Mangansalzes in der Kälte einen braunschwarzen Niederschlag von Manganoxydhydrat hervor, welcher durch Kochen in Natriumpermanganat umgewandelt wird. Die schön carminrothe Färbung zeigt sich am besten, wenn man die Flüssigkeit durch Asbest und Glaswolle filtrirt. Noch schöner wird die Reaction bei dem Filtriren durch Papier, da dann das Permanganat in grünes mangansaures Natron umgewandelt wird.

Ueber die Bestimmung des Wismuths in Silberraffinirschlacke. Diese Schlacke besteht im Wesentlichen aus Silicaten und wird durch Säure nur unvollständig aufgeschlossen, indem ein Theil des Wismuths als Silicat im Rückstand verbleibt. Die Schlacke direct im Platintiegel mit Soda zu schmelzen, ist nicht zulässig, da der Tiegel hierbei rasch zerstört würde.

---

[1]) Reitmair hat bei seinen Versuchen im Allgemeinen die Fällungen aus verdünnten Lösungen nach 4 bis 5 Stunden, die Fällungen nach Classen nach einigen Minuten filtrirt.

[2]) Bull. pharm. Bordeaux. — Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **11**, 75.



. W. Hampe[1]) verfuhr deshalb anfänglich wie bei der Analyse von Bleischlacke. Die Raffinirschlacke wurde mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne abgedampft, mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen, filtrirt und nunmehr erst der Rückstand von Kieselsäure und Silicat mit Soda im Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde abermals mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne abgedampft u. s. w.

Für die vollständige Analyse bleibt kein anderer Weg übrig, wie der eben geschilderte. Für die Wismuthbestimmung allein lässt sich folgendes einfachere Verfahren benutzen.

1 *g* fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Platinschale mit etwa 15 *cc* Salpetersäure längere Zeit digerirt und dann mit etwa 10 *cc* concentrirter Flusssäure versetzt. Ist die Schlacke gelöst, so fügt man einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man wieder in Salpetersäure und filtrirt von etwaigem Graphit ab. Nach dem Neutralisiren des Filtrats mit Ammoniak scheidet man Wismuth, Blei und Eisen, sowie die kleinen Mengen von Thonerde und Kalk ab, indem man mit kohlensaurem Ammon versetzt, aufkocht und den Niederschlag abfiltrirt. Man löst denselben in Salpetersäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein. Das ausgefällte und abfiltrirte Schwefelblei und Schwefelwismuth braucht, da Antimon nur in Spuren vorhanden ist, nicht mit Schwefelkalium ausgezogen zu werden, sondern wird gleich in Salpetersäure gelöst. Die vom Schwefel abfiltrirte Lösung fällt man mit kohlensaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln, filtrirt den alles Blei und Wismuth enthaltenden Niederschlag ab, löst ihn in Salzsäure und dampft die Lösung von Chlorblei und Chlorwismuth bis fast zur Trockne. Durch viel heisses Wasser wird das Chlorblei in Lösung übergeführt, das Wismuth als Oxychlorid gefällt. Das abfiltrirte Bismuthylchlorid löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon, filtrirt und trocknet Filter sammt Niederschlag. Das Wismuthcarbonat reibt man alsdann so weit wie möglich vom Filter ab und stellt das Abgeriebene bei Seite. Die am Filter haftend gebliebenen Reste des Wismuthcarbonats löst man in Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bringt nunmehr die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, glüht vorsichtig und wägt das Wismuthoxyd.

---

1) Chemiker-Zeitung **15**, 410; vom Verfasser eingesandt.

Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure kann man dieselbe nach F. A. Gooch und P. E. Browning[1]) mit überschüssigem Jodkalium in Gegenwart von Schwefelsäure in arsenige Säure überführen und die letztere alsdann mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt titrimetrisch bestimmen.

Die beiden Verfasser haben früher[2]) zur Bestimmung des Jods in Haloidsalzen eine Methode mitgetheilt, welche darauf beruht, dass Arsensäure in Gegenwart von Schwefelsäure durch Jodwasserstoffsäure nach folgender Gleichung reducirt wird:

$$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J_2.$$

Nach der Verflüchtigung des freien Jods lässt sich durch Bestimmung der gebildeten arsenigen Säure die Menge des ursprünglich vorhandenen Jods ermitteln. Die gleiche Reaction lässt sich nach den Verfassern in umgekehrter Weise auch zur Bestimmung der Arsensäure verwerthen, indem man die Arsensäure mit überschüssigem Jodkalium unter Zufügen von Schwefelsäure zu arseniger Säure reducirt und die letztere nach dem Neutralisiren der Lösung jodometrisch bestimmt.

Wird eine Lösung, welche freie Schwefelsäure, ein arsensaures Salz und Jodkalium in einigem Ueberschusse enthält, eingekocht, so verflüchtigt sich das in Freiheit gesetzte Jod und die Farbe der Flüssigkeit geht von dunkelbraun in hellgelb über. Sobald jedoch die Schwefelsäure eine gewisse Concentration erreicht hat, wirkt auch diese Säure zersetzend auf die noch vorhandene Jodwasserstoffsäure ein, indem eine erneute Bildung von freiem Jod stattfindet und die Flüssigkeit wieder eine braune Farbe annimmt. Setzt man das Einkochen hierauf weiter fort, und ist eine grössere Menge von Arsen vorhanden, so scheidet sich bald Arsenjodür in Krystallen ab, welche Abscheidung sich namentlich beim Abkühlen vermehrt. Bei noch weiter fortgesetztem Verdampfen findet nun ein Verlust an Arsenjodür statt, so dass mit dem Entweichen von Schwefelsäuredämpfen die Flüssigkeit gänzlich farblos wird und das Arsen sich mehr oder weniger vollständig verflüchtigt hat. In der beschriebenen Weise wurden etwa 0,38 *g* Arsensäure mit 1 *g* Jodkalium und 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) behandelt; bei dieser Operation verflüchtigte sich über die Hälfte des vorhandenen Arsens. Bei Anwendung von nur wenigen Milligrammen Arsensäure war bei derselben Verfah-

---

[1]) American Journal of Science **40**, 66; von den Verfassern eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **30**, 60.

rungsweise in dem Rückstande keine Spur von Arsen mehr zurückgeblieben.

Bevor die genannte Reaction zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure in Anwendung gebracht werden konnte, bedurfte dieselbe bezüglich zweier Punkte einer näheren Prüfung.

Zunächst musste genau festgestellt werden, bis zu welcher Concentration die Lösung einzukochen ist, damit das freie Jod sicher entfernt und doch zugleich jeder Verlust an Arsenjodür vermieden wird. Diese Frage war zum Theil schon durch die frühere Arbeit der Verfasser entschieden. Dieselben schlagen auf Grund verschiedener Versuche vor, die Lösung des Arseniats, nach dem Zufügen von Jodkalium, mit 10 *cc* einer verdünnten Schwefelsäure zu versetzen, welche man durch Mischen gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser herstellt. Mit dieser Säuremenge lässt sich die Lösung bis auf 40 *cc* einkochen ohne dass ein Arsenverlust stattfindet. Es gelingt jedoch bei diesem Eindampfen nicht, das freie Jod vollständig aus der Lösung zu entfernen, namentlich nicht, wenn dieselbe Jodwasserstoffsäure in grösserer Menge enthält. Dieses zurückgehaltene Jod muss daher in irgend einer Weise entfernt oder für die nachfolgende Titration unschädlich gemacht werden. Man erreicht dieses Ziel nach den Verfassern auf einfache Weise, indem man die auf 40 *cc* eingekochte Lösung vorsichtig mit einer sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure versetzt. Die angewandte Lösung von schwefliger Säure entspricht ungefähr einer $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung. Wenn man zu der heissen, concentrirten Lösung die wässrige schweflige Säure tropfenweise zufügt, lässt sich zwar der Punkt, bei welchem die Jodfärbung vollständig verschwunden ist, leicht erkennen, doch kehrt die Färbung bereits nach einer Minute wieder, was unzweifelhaft der Einwirkung der Luft auf die heisse Jodwasserstoffsäure zuzuschreiben ist. Dieser Schwierigkeit ist dadurch zu begegnen, dass man die eben farblos gewordene Lösung sofort mit kaltem Wasser verdünnt und rasch mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Wenn in dieser Weise vorgegangen wird, findet keine Rückbildung der Arsensäure statt, da die Lösung, mit Magnesiamixtur und Ammon versetzt, keine Abscheidung von arsensaurer Ammon-Magnesia zeigt.

Bei Ausführung einer Bestimmung der Arsensäure verfährt man folgendermaassen:

Man bringt die Lösung des arsensauren Salzes in einen etwa 250 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, fügt Jodkaliumlösung in einigem

Ueberschusse zu, versetzt mit 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und verdünnt auf etwa 100 *cc*. In den Hals des Kolbens hängt man eine kurz abgeschnittene, zweikugelige Chlorcalciumröhre, um etwaigen mechanischen Verlusten bei dem Einkochen vorzubeugen.[1] Die Lösung wird alsdann rasch bis auf 40 *cc* eingekocht, bei welcher Concentration die Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Man spritzt sofort die Wandungen des Kolbens, sowie die Chlorcalciumröhre, mit Wasser ab und fügt aus einer Bürette tropfenweise von der verdünnten schwefligen Säure zu, bis die Farbe des freien Jods eben vollständig verschwunden ist. Man verdünnt nun ohne Zögern mit kaltem Wasser, neutralisirt nahezu mit kohlensaurem Kali und setzt alsdann noch etwas Kaliumbicarbonatlösung zu. Nach vollständigem Erkalten fügt man etwas Stärkekleister zu und titrirt die vorhandene arsenige Säure mit einer Jodlösung von bekanntem Wirkungswerth. Als Correctur ist diejenige Menge Jodlösung in Abzug zu bringen, welche zum Hervorrufen derselben Färbung in der gleichen Menge Wasser erforderlich ist. Versuche mit einer Lösung von saurem arsensaurem Kali, deren Gehalt gewichtsanalytisch nach verschiedenen Methoden genau bestimmt war, lieferten übereinstimmende und sehr zufriedenstellende Resultate. In Anwendung kamen hierbei etwa 0,2 bis 0,4 *g* Arsensäure. Dieselben günstigen Resultate ergaben sich bei Anwendung kleinerer Mengen von Arsensäure. Bei Bestimmung von nur wenigen Milligrammen Arsensäure konnte die Behandlung mit schwefliger Säure unterlassen werden, da in diesen Fällen nur minimale Mengen von Jod zurückgehalten wurden.

Versuche, die Methode in der Weise abzukürzen, dass man, ohne einzukochen, die gesammte Menge des sich bildenden freien Jods durch schweflige Säure in Jodwasserstoffsäure überführte, erwiesen sich erfolglos, indem hierbei viel zu niedrige Resultate erzielt wurden.

Zur Analyse von Speise, Fahlerz, Rothgiltigerz u. s. w. W. Hampe[2] schliesst derartige Mineralien oder Hüttenproducte mit einem Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure auf. Dieser Aufschluss bietet gegenüber der gleichen Operation mit Königswasser, oder Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder Brom den Vortheil, dass bei der weiteren Verarbeitung die Schwierigkeiten, welche einer Arsenbestimmung im Wege stehen, umgangen sind. Gegenüber der Anwendung von Salpeter-

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 62.

[2]) Chemiker-Zeitung **15**, 443; vom Verfasser eingesandt.

säure allein besteht der Vortheil, dass sich kein Rückstand von blei- und kupferhaltiger Antimon- oder Zinnsäure ergibt.

Die Weinsäure muss vor ihrer Verwendung auf ihre Reinheit geprüft sein. Ihre wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff gefällt werden [1]), noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit Schwefelammonium bei längerem Stehen eine Fällung liefern. Auf 1 *g* Speise, Fahlerz oder Rothgiltigerz wendet man 10 *g* Weinsäure und etwa 30 *cc* Salpetersäure an und lässt einige Stunden warm stehen. Enthält die Substanz keinen oder nur wenig Schwefel, so löst sie sich klar auf, andernfalls bleibt ein Rückstand von Schwefel. Dieser wird abfiltrirt und mit warmem Schwefelkalium behandelt. Die sich ergebende Lösung vereinigt man mit der später zu erwähnenden Lösung der Sulfosalze von Arsen, Antimon und Zinn; einen etwa bleibenden geringfügigen Rückstand von eingeschlossen gewesener unzersetzter Substanz löst man in etwas Salpetersäure und Weinsäure. Diese Lösung wird mit der entsprechenden, von der ersten Behandlung des Erzes stammenden vereinigt und nun mit Schwefelwasserstoff bei etwa 60° C. gefällt, 12 Stunden stehen gelassen, abermals mit Schwefelwasserstoff gesättigt und so fort, bis sich schliesslich nach dem Abfiltriren des Niederschlages und der abermaligen Behandlung des Filtrates mit Schwefelwasserstoff nach dem Abdunsten des letzteren keine Nachfällung von Arsen mehr zeigt. Dann wird der Schwefelwasserstoffniederschlag in der gewöhnlichen Weise mit Schwefelkalium ausgezogen, die entstandene Lösung der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Zinns abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der abfiltrirte Niederschlag der Sulfosäuren in frisch bereitetem Schwefelammonium gelöst [2]), die Lösung fast zur Trockne abgedampft, Salzsäure und Kaliumchlorat zugesetzt, nach vollendeter Oxydation etwas Weinsäure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugegeben und nun, nach dem Filtriren, durch Magnesiamixtur arsensaure Ammon-Magnesia gefällt. Die Gegenwart von Zinn hindert diese Trennung nicht.

Die arsensaure Ammon-Magnesia wird in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung nochmals durch Ammoniak gefällt, um etwa beigemengte weinsaure Magnesia zu beseitigen; den abfiltrirten Niederschlag löst man abermals in Salzsäure, fällt aus der Lösung das Arsen durch Schwefelwasserstoff aus und versetzt das eingedampfte Filtrat mit Ammoniak und

---

1) Dieselbe enthält nach Hampe oft kleine Mengen Zinn.

2) Um das Papier zu entfernen.

Natriumphosphat. Die gefällte phosphorsaure Ammon-Magnesia wird in der gewöhnlichen Weise als Pyrophosphat bestimmt und aus dem Gewicht der Magnesia das der Arsensäure berechnet. Kleine Mengen von arsensaurer Ammon-Magnesia kann man in Salpetersäure lösen, die Lösung in einem gewogenen Tiegel zur Trockne abdampfen und den Rückstand durch vorsichtiges Glühen in Magnesiumpyroarseniat überführen und wägen.

Aus den vereinigten Filtraten von dem Ammonium-Magnesiumarseniate fällt man nach dem Ansäuern Antimon und Zinn durch Schwefelwasserstoff.

Aus dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage muss man wegen des Weinsäuregehaltes zunächst mit Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt, Zink etc. ausfällen und sehr gut auswaschen, um alle Weinsäure zu entfernen. Sollte das Filtrat durch seine Färbung andeuten, dass es Schwefelnickel enthält, so fällt man dieses durch Ansäuern mit Essigsäure aus, filtrirt es ab und vereinigt es mit dem Schwefelammoniumniederschlage.

Die Bestimmung der Kieselsäure in Fluor enthaltenden Mineralien kann entweder nach der Methode von Berzelius[1]) geschehen oder auf dem von R. Fresenius und E. Hintz[2]) eingeschlagenen Wege erfolgen. Berzelius schliesst die Substanz durch Schmelzen mit Soda auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt in der Lösung und im Rückstande die Kieselsäure. Fresenius und Hintz zersetzen die Substanz, wenn sich solche durch Schmelzen mit Soda nicht aufschliessen lässt, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiröhre in einem Strome trockner Luft und fangen die entweichende Flusssäure und das Fluorsilicium in Ammoniak auf. Der Inhalt der Bleiröhre wird mit Wasser ausgelaugt und der ungelöst bleibende Rückstand im Wesentlichen nach der Methode von Berzelius verarbeitet.

Wenn eine Kieselsäure und Fluor enthaltende Substanz vorliegt, welche sich weder durch Schmelzen mit Soda oder Aetzkali, noch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufschliessen lässt, so ist keine der erwähnten Methoden anwendbar. Das Princip der Methode von Fresenius und Hintz liesse sich beibehalten, wenn man einen Platinapparat benutzen würde, welcher ein Schmelzen der Substanz mit Kalium-

1) R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 648.

2) Diese Zeitschrift **28**, 324.

bisulfat unter gleichzeitigem Auffangen des entweichenden Fluorsiliciums gestattete; ein solcher Apparat wird jedoch nicht einfach herzustellen sein.

Da nun die Bestimmung der Kieselsäure in stark geglühter Thonerde für die Aluminiumfabriken ein technisches Interesse besitzt und diese Substanz weder durch Schmelzen mit Soda, noch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen werden kann, hat W. Hampe[1]) diese Aufgabe bearbeitet und in folgendem Verfahren eine Lösung gefunden.

0,5 bis 1 *g* der Substanz werden durch Schmelzen mit der 8- bis 10fachen Menge von entwässertem Borax aufgeschlossen. Selbstverständlich muss derselbe frei von Kieselsäure sein. Bei der Ausführung der Schmelze bringt man etwas fein geriebenen Borax in dünner Schicht auf den Boden eines Platintiegels, drückt die Schicht fest, schüttet darauf das innige Gemenge der abgewogenen Substanz mit Borax, überschichtet mit einer Decke von letzterem und schmelzt etwa 20 Minuten lang. Es entsteht eine vollkommen klare Schmelze. Den Kuchen bringt man in eine Platinschale, überdeckt ihn während des Erkaltens mit dem Schmelztiegel und behandelt so lange mit heissem Wasser, bis der Kuchen und das im Tiegel haften Gebliebene vollständig zerfallen ist, was gewöhnlich einige Tage dauert. Dann versetzt man den Inhalt der Platinschale in dieser mit halb so viel Salmiak als man Borax angewendet hatte, erwärmt, bis kein starker Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist, filtrirt die Kieselsäure sammt der borsauren Thonerde (eventuell dem borsauren Kalk etc.) mittelst eines Platin- oder Kautschuktrichters ab und wäscht gut aus. Das Filtrat verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, erhitzt etwas über 100° C. und nimmt mit Wasser auf. Die Flüssigkeit reagirt sauer von Borsäure und vielleicht auch von etwas Salzsäure, welche durch Dissociation des borsauren Ammoniaks, beziehungsweise des Salmiaks, während des Eindampfens frei geworden sind. Man versetzt nun wieder mit kohlensaurem Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction und filtrirt den Niederschlag wie zuvor ab. Mit dem Filtrate wiederholt man die gleichen Operationen des Eindampfens etc., bis sich kein Niederschlag mehr zeigt. — Sämmtliche Niederschläge trocknet man, verascht die Filter, schmelzt mit der vierfachen Menge Soda, behandelt die Schmelze mit überschüssiger Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt die Kieselsäure ab.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **15**, 1521; vom Verfasser eingesandt.

Das Filtrat verdampft man nochmals zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure und Wasser auf und sieht, ob sich noch Spuren von Kieselsäure abgeschieden haben. Die gewogene Kieselsäure wird schliesslich in bekannter Weise mit Flusssäure auf Reinheit geprüft.

Um festzustellen, ob das Verfahren selbst bei sehr grossen Mengen von Fluorverbindungen eine genaue Bestimmung der Kieselsäure gestattet, wurde fein geriebenes Pulver von ausgesucht reinen Kryolithstücken, welche keine wägbare Menge von Kieselsäure enthielten, mit einer genau gewogenen Menge reiner Kieselsäure verrieben und das Gemisch nach dem beschriebenen Verfahren behandelt. Es wurden hierbei auf etwa 0,6 *g* Kryolith etwa 0,5 *g* Kieselsäure angewandt und die zugesetzte Kieselsäure bis auf einige Milligramme wiedergefunden.

Eine Fluor enthaltende, geglühte Thonerde ergab bei drei Bestimmungen:

Kieselsäure . . . 3,95 % 3,79 % 3,98 %
im Mittel 3,907 %.

Zur weiteren Controle der gefundenen Kieselsäure wurde in derselben Probe der Gehalt an Aluminium bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, wobei sich eine dem Fluorgehalte entsprechende Menge Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigte. Die durch Behandlung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene klare Lösung wurde eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entwichen, wobei ein Theil der Kieselsäure unlöslich wurde. Nach dem Erkalten verdünnte man mit Wasser und filtrirte.

Der abfiltrirte Rückstand wurde wie bei Silicatanalysen behandelt, also durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen. In bekannter Weise wurde dann weiter die Kieselsäure abgeschieden und im Filtrate mit Ammoniak eine sehr geringe Menge von Thonerde gefällt.

Die schwefelsaure Lösung der Kaliumbisulfatschmelze fällte man mit Ammoniak unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, filtrirte Thonerde und Kieselsäure ab, trocknete, glühte und schloss durch anhaltendes Schmelzen mit Soda auf. Die Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure durch Abdampfen zur Trockne abgeschieden und im Filtrate die Thonerde mittelst Ammoniaks gefällt. Die gewogene Kieselsäure aus Rückstand und Lösung der Kaliumbisulfatschmelze wurde auf Reinheit geprüft. Es ergaben sich:

Thonerde . . . 95,50 %
Kieselsäure . . 3,08 «

Es hatten sich also 3,907 — 3,08 = 0,827 % Kieselsäure beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat als Fluorsilicium verflüchtigt. Aus diesen Daten berechnet sich der Fluorgehalt der Substanz zu 1,051 % und die ganze Zusammensetzung zu:

Al_2O_3	94,563 %	
Al_2Fl_6	1,548 «	Al = 0,497 %, Fl = 1,051 «
SiO_2	3,907 «	
	100,018 %.	

Zur Bestimmung der löslichen Chloride, Bromide und Jodide kann man nach L. L. de Koninck und Ed. Nihoul[1]) die Lösung mit überschüssigem Silberchromat behandeln und alsdann die Menge des sich hierbei bildenden löslichen Chromats in bekannter Weise jodometrisch durch Titration feststellen. Die Umsetzung der Chloride mit Silberchromat zu Chlorsilber und löslichem Chromat vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:

$$2\,MCl + x\,Ag_2CrO_4 = 2\,AgCl + (x-1)\,Ag_2CrO_4 + M_2CrO_4.$$

Man kann also, nachdem man das überschüssige Silberchromat durch Filtration entfernt und das im Filtrate enthaltene Chromat bestimmt hat, aus der Menge des letzteren das ursprünglich vorhandene Chlorid leicht berechnen.

Das zu verwendende Silberchromat muss selbstverständlich rein sein und darf vor allem kein anderes Chromat und keine mit den Chlormetallen reagirfähigen Silberverbindungen enthalten. Ferner muss die Lösung des Chlorids von jedem Metall frei sein, welches ein unlösliches Chromat bilden kann, wie Baryum oder Blei. Man muss weiter unter solchen Bedingungen arbeiten, dass das im Ueberschuss angewendete Silberchromat völlig ungelöst bleibt.

Zur Darstellung des Silberchromats wiegt man Silbernitrat und reines neutrales Kaliumchromat im Molecularverhältnisse ab, löst jedes für sich auf und giesst beide Lösungen zusammen. Das gefällte Silberchromat wird durch Decantation ausgewaschen und unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt. Kaliumbichromat kann man zu der Darstellung des Silberchromats nicht verwenden.

Die Verfasser haben zunächst Versuche über die Löslichkeit des Silberchromats in Wasser und den in Betracht kommenden Salzlösungen angestellt, da dieselbe für die Methode von Wichtigkeit ist, und sich

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 295; eingesandt von L. L. de Koninck.

hierüber nur ungenügende Angaben in der Litteratur finden. Die ausgeführten Bestimmungen ergaben, dass 1 Theil Silberchromat in 26378 Theilen kalten Wassers löslich ist. Zufuhr von Wärme steigert die Löslichkeit; dieselbe ist bei 70° C. nahezu dreimal so gross. In sehr concentrirten Lösungen von Kaliumchromat und namentlich von Kaliumbichromat ist das Silberchromat ein wenig löslich; in verdünnten Lösungen von Kaliumchromat ist dagegen die Löslichkeit geringer als in Wasser. Verdünnte Salpetersäure löst je nach ihrer Concentration mehr oder weniger Silberchromat auf; durch Zufügen von Natriumacetat zu der salpetersauren Lösung wird die Löslichkeit nur wenig vermindert. Auch Kaliumchromat fällt Silberchromat aus seiner Auflösung in verdünnter Salpetersäure nur unvollständig. Eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat scheidet dagegen aus einer Auflösung von Silberchromat in Nitraten das letztere vollständig ab.

Nach der Umsetzung der Chloride mit Silberchromat kann man den Ueberschuss des letzteren entweder abfiltriren und vollständig auswaschen, oder man nimmt die Reaction in einem Messkolben vor und bestimmt das gelöste Chromat in einem aliquoten Theil der filtrirten oder durch Absetzen völlig geklärten Flüssigkeit. Bei der letzteren Art des Operirens hat man nicht nöthig, die Löslichkeit des Silberchromats in Wasser in Betracht zu ziehen, da Silberchromat in verdünnten Chromatlösungen nicht löslich ist.

Zieht man es vor das Silberchromat abzufiltriren und auszuwaschen, und will man der Löslichkeit desselben Rechnung tragen, so führt man zweckmässig einen Parallelversuch mit denselben Reagentienmengen, jedoch ohne Chloride, aus. Dies letztere Verfahren hat den Vorzug, dass zugleich etwaige durch Verunreinigungen der verwendeten Reagentien bedingte Fehler ausgeglichen werden.

Die Bestimmung des Chromats im Filtrate geschieht in bekannter Weise nach Versetzen mit Schwefelsäure und Jodkalium durch Titration des sich bildenden freien Jods mit einer Lösung von Natriumhyposulfit. Bei der Berechnung ist zu beachten, dass 6 Atome Jod 4 Atomen Chlor entsprechen.[1]

---

[1]) Die Verfasser kommen in dem Originale zu dem Schluss, dass 6 Atome Jod 2 Atomen Chlor entsprechen, auf Grund nachstehender Formelgleichungen:

A. $4\,NaCl + x\,Ag_2CrO_4 = 2\,Na_2CrO_4 + 4\,AgCl + (x - 2)\,Ag_2CrO_4$.

B. $2\,Na_2CrO_4 + 12\,KJ + 19\,H_2SO_4$
$= 4\,NaHSO_4 + 12\,KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 22\,H_2O + 12\,J$.

Die Formelgleichung B ist nun nicht richtig, was sich sofort ergibt, wenn

Die von den Verfassern mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr gute Uebereinstimmung, besonders wenn die Löslichkeit des Silberchromats durch Ausführung eines Parallelversuchs berücksichtigt wurde, oder die Bestimmung des Chromats in einem aliquoten Theil der auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Flüssigkeit erfolgte. In letzterem Falle zeigen die Bestimmungen bei Anwendung von 10 bis 100 *mg* Chlornatrium Differenzen von — 0,3 bis + 0,4 *mg*.

Die Verfasser machen noch auf die Beachtung der folgenden Vorsichtsmaassregeln aufmerksam:

Die Umsetzung der Chloride darf nur in durchaus neutralen Lösungen vorgenommen werden, da das Silberchromat nur unter diesen Bedingungen beständig ist. Ist die Lösung etwas sauer, so kann man dieselbe mit kohlensaurem Kalk neutralisiren, welchen man durch Fällung von salpetersaurem Kalk mit kohlensaurem Natron erhält, indem man das Nitrat vorwalten lässt. Der kohlensaure Kalk ist durch Decantation auszuwaschen und unter Wasser aufzubewahren.

Liegt eine alkalische Lösung vor, so muss man mit verdünnter Salpetersäure neutralisiren und einen etwaigen Ueberschuss derselben mit kohlensaurem Kalk entfernen.

Die Gegenwart sehr grosser Mengen von schwefelsauren Alkalien kann Fehler verursachen.

Die Operationen lassen sich, wenn es sich nur um die Bestimmung äusserst geringer Mengen von Chloriden handelt, dadurch verkürzen, dass man das gebildete Chromat colorimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung der Bromide und Jodide kann vollständig wie die der Chloride ausgeführt werden. Zu bemerken ist nur, dass das Silberbromid oder Jodid oft mit dem löslichen Chromat durch das Filter geht, ohne jedoch die Bestimmung des Chromats im Filtrate zu stören.

Die mit Bromkalium und Jodkalium angestellten Versuche führten nach den mitgetheilten Zahlen gleichfalls zu sehr befriedigenden Resultaten.

Die beschriebene Methode wird selbstverständlich die weit einfacheren und bequemeren Verfahren von Gay-Lussac und F. Mohr nicht ver-

---

man auf jeder Seite des Gleichheitszeichens die Summe der vorhandenen Wasserstoff- und die Summe der vorhandenen Sauerstoffatome zieht. Die Gleichung ist folgendermaassen abzuändern:

$$\text{B.}\quad 2\,Na_2CrO_4 + 6\,KJ + 13\,H_2SO_4$$
$$= 4\,NaHSO_4 + 6\,KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O + 6\,J.$$

Hieraus folgt, dass 6 Atome Jod 4 Atomen Chlor entsprechen. Hz. u. W.

drängen, namentlich nicht, wenn es sich um die Bestimmung grösserer Quantitäten handelt, dagegen wird dieselbe nach den Verfassern für die genaue Bestimmung von kleineren Mengen, wie z. B. bei Trinkwasseruntersuchungen, gute Dienste leisten.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Absorptionsfähigkeit von Verbindungen der Fettreihe für ultraviolette Strahlen haben J. L. Soret und Alb. A. Rilliet[1]) Untersuchungen angestellt. Die Verfasser stehen mit ihren Resultaten häufig im Einklang mit den von Hartley und Huntington[2]) bei der Bearbeitung desselben Gegenstandes gefundenen, in manchen Fällen jedoch sind sie zu anderen Schlüssen gelangt.

Ein Haupterforderniss bei diesen Arbeiten ist die vollkommene Reinheit der zu untersuchenden Substanzen. Die Verfasser heben hervor, dass wenn auch noch manche Resultate unsicher sind, doch zwischen den einzelnen Gliedern der homologen Reihen unverkennbare Analogien vorliegen.

Die Alkohole der Fettreihe sind für ultraviolette Strahlen sehr durchlässig. Die in einzelnen Fällen beobachteten Ausnahmen dürften wohl durch vorhandene Verunreinigungen bedingt sein.

Hartley und Huntington haben aus ihren Untersuchungen den Schluss gezogen, dass die Absorptionsfähigkeit der Alkohole mit zunehmendem Moleculargewichte wachse. Die Verfasser glauben nicht, dass die Unterschiede bei den Alkoholen hinreichend gross sind, um eine solche Gesetzmässigkeit aus den Beobachtungen ableiten zu können. Sie fanden auch im Gegensatz zu den englischen Forschern, dass Aethylalkohol für ultraviolette Strahlen noch durchlässiger ist als Methylalkohol.

---

1) Comptes rendus **110**, 137.

2) Philosophical Transactions of the Roy. Society Part I. 1879; vergl. diese Zeitschrift **21**, 574.

Die Aldehyde und Ketone zeigen eine hohe Absorptionsfähigkeit für ultraviolette Strahlen. Die Unterschiede bei den einzelnen Gliedern sind so geringe, dass sie wohl durch etwaige Verunreinigungen zu erklären sind; es lassen sich deshalb auch keine Gesetzmässigkeiten erkennen.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale zeigen innerhalb der einzelnen Reihen eine fast gleichmässige Durchlässigkeit, so dass demnach der Ersatz eines Alkoholradicales durch ein anderes keinen merklichen Einfluss auf die Absorptionsfähigkeit ausübt. Dagegen sind die Jodide absorptionsfähiger als die Bromide und die Chloride am durchlässigsten.

Die Kaliumverbindungen des Jods, Chlors und Broms sind durchlässiger als die entsprechenden Verbindungen der Halogene mit Alkoholradicalen, so dass demnach ein Ersatz des Alkoholradicals durch Kalium eine Verminderung der Absorptionsfähigkeit verursacht.

Der gewöhnliche Aethyläther scheint unter allen organischen Verbindungen die grösste Durchlässigkeit zu besitzen, er wird darin nur vom reinen destillirten Wasser übertroffen.

Das Studium der Salze und Aether der Fettsäuren führte zu keinen präcisen Resultaten, da sich die Verbindungen sehr schwer absolut rein erhalten lassen, so dass die gemachten Beobachtungen nicht ganz zuverlässig sind.

Im Allgemeinen glauben die Verfasser, dass die Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen häufig als Maassstab für die Reinheit der organischen Substanzen dienen kann.

Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenole hat A. Seyewetz[1]) im Anschluss an die Arbeiten von Baeyer und Kochendörfer[2]) und E. Fischer[3]) weitere Studien angestellt. Verfasser findet, dass das eigentliche Phenol, die Kresole und die Naphtole keine Verbindungen mit Phenylhydrazin liefern. Die Resultate seiner Untersuchungen fasst Seyewetz in folgende Sätze zusammen:

1. Von allen Phenolen gehen die zweiatomigen am leichtesten Verbindungen mit Phenylhydrazin ein.

---

1) Comptes rendus **113**, 264.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2189.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2735.

2. Eine Anzahl Phenole bildet analoge Verbindungen sowohl mit Anilin als Phenylhydrazin. Jedoch ist dieses nicht die Regel; einzelne Phenole reagiren sehr leicht mit Phenylhydrazin, dagegen äusserst schwierig oder gar nicht mit Anilin. Eben so häufig findet auch das umgekehrte Verhältniss statt.

3. Für die Bildungsweise der Phenol-Phenylhydrazinverbindungen lässt sich keine allgemeine Regel aufstellen. Sie entstehen gewöhnlich am leichtesten, wenn ihre Löslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel eine geringere ist als die ihrer Componenten.

Diese Körper sind Molecularverbindungen von wechselndem Verhältniss zwischen Phenol und Phenylhydrazin. Die Verbindung erfolgt theils unter Austritt der Bestandtheile des Wassers, theils durch einfache Aneinanderlagerung. Der Verfasser erhielt die Körper meist, indem er der concentrirten, wässerigen Lösung des Phenols eine Auflösung von Phenylhydrazin in wenig Wasser hinzufügte, welche mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war. Nach einiger Zeit entsteht die Verbindung; sie wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Essigsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Sehr leicht geht das Orcin $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CH_3\end{cases}$ mit Phenylhydrazin eine Verbindung ein. Durch Einwirkung von zwei Molecülen Hydrazin auf ein Molecül Orcin erhielt der Verfasser die Verbindung

$$C_6H_3\begin{cases}OH\ (NH_2-NH-C_6H_5)\\OH\ (NH_2-NH-C_6H_5)\\CH_3\end{cases}$$

Der Körper ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, dagegen leicht in warmem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und kochendem Benzol.

Die Reaction geht fast quantitativ vor sich, so dass Seyewetz dieselbe für die Bestimmung des Orcins geeignet erachtet; nur müsste der geringen Löslichkeit der Phenylhydrazinverbindung durch eine Correctur Rechnung getragen werden.

Bei der Unterscheidung von α- und β-Naphtol konnte F. W. Richardson[1]) nach den N. Yvon'schen Angaben[2]) keine befriedigenden

[1]) Chem. News **65**, 18.

[2]) Diese Zeitschrift **30**, 488

Resultate erhalten. Verfasser versuchte deshalb den Nachweis in der Weise zu führen, dass er die Farbstoffe «Orange I» (α-Naphtolverbindung) und «Orange II» (β-Naphtolverbindung) durch Einwirkung der betreffenden Naphtole auf azotirte Sulfanilsäure darstellte, da diese Farbstoffe recht charakteristische Unterschiede zeigen.

Man löst 5 Centigramm Sulfanilsäure in 5 *cc* Normalnatronlauge, fügt 5 *cc* Normalschwefelsäure hinzu und mischt die Lösung mit 2 *cg* Natriumnitrit, die in wenigen Tropfen Wasser gelöst sind.

Zu einer Lösung von 4 *cg* Naphtol in 0,5 *cc* Normalnatronlauge bringt man alsdann die obige azotirte Sulfanilsäurelösung. War α-Naphtol angewandt, so wird die Lösung dunkel blutroth, dagegen bei β-Naphtol röthlichgelb gefärbt. Der Farbenunterschied ist noch schärfer, wenn man die Farbstoffe aussalzt. Der α-Naphtolfarbstoff (Orange I) wird mit verdünnter Schwefelsäure dunkelbraun, während die β-Naphtolverbindung (Orange II) unverändert bleibt. Dieser letztere Unterschied ist sehr charakteristisch.

Ueber den Gerbstoff des Holzes der Edelkastanie (Castanea vesca) hat Henry Trimble[1]) Studien gemacht. Er weist am Anfang seiner Mittheilungen darauf hin, dass man sich bei Angaben über Kastaniengerbsäure vor Verwechslungen zu hüten habe, da einerseits die meisten Litteraturangaben sich auf das Tannin der Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum) beziehen und andererseits ausser dem eigentlichen Kastanienholzextract auch noch ein solches von der Chesnut oak (Quercus Prinus L.) in den Handel komme und in der Bezeichnung oft nicht genügend von ersterem unterschieden werde[2]).

Zur Herstellung des Gerbstoffs zog der Verfasser fein gemahlenes Holz mit käuflichem, alkoholhaltigem Aether aus, colirte, destillirte den Aether ab, nahm den Rückstand mit Wasser auf, filtrirte und fällte die Lösung mit Bleiessig, und zwar in drei Fractionen. Die Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, letzterer durch Eindampfen bei vermindertem Druck entfernt und die Lösungen sodann nach dem Abkühlen mit Aether behandelt, welcher bei allen drei Fractionen Gallussäure löste.

---

1) Chem. News **64**, 251.

2) Die ausführliche Abhandlung über den Gerbstoff der Castanea vesca von P. Nass (vergl. diese Zeitschrift **25**, 134) scheint dem Verfasser nicht bekannt gewesen zu sein.

Die der mittleren Bleifällung entsprechende Gerbstofflösung wurde zur Entfernung des Aethers erwärmt und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch wurde eine starke Ausscheidung von Gerbstoff bewirkt; diese wurde mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Hierauf wurde der Gerbstoff in Aether-Alkohol gelöst und durch rasche Verdunstung der Lösung unter vermindertem Druck in Form einer porösen, schwach röthlichen Masse erhalten. Für die meisten der im Original angeführten Reactionen wurde das Reinigungsverfahren durch fractionirte Fällung mit Bleiessig und Behandlung der dann erhaltenen wässerigen Lösung mit Aether zur Entfernung der Gallussäure nochmals wiederholt, worauf ein fast weisses, im äusseren Ansehen und im Verhalten mit dem gewöhnlichen Tannin so völlig übereinstimmendes Product erhalten wurde, dass der Verfasser beide für identisch hält.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen hat Lyman F. Kebler[1]) eine Abhandlung veröffentlicht, welche eine sehr ausführliche Zusammenstellung der gesammten Litteratur über diesen Gegenstand enthält[2]). Ausserdem gibt der Verfasser noch die Resultate seiner Versuche über die Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode, insbesondere bei Gegenwart von Nitraten an. Er verfuhr bei seinen Analysen nach den Vorschriften von Scovell[3]) und fasst seine Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

1) Die Kjeldahl'sche Methode liefert bei der Bestimmung des Nitratstickstoffs nicht ganz so genaue Werthe wie die absolute Methode (nach Dumas), aber sie erfordert viel weniger Zeit, da gleichzeitig mehrere Bestimmungen ausgeführt werden können. Für alle praktischen Fälle ist die Methode durchaus anwendbar.

2) Es ist nöthig die Schwefelsäure rasch zuzusetzen, damit kein Verlust durch Entweichen von Salpetersäure entsteht.

---

[1]) Journal of analytical and applied chemistry **5**, 257, vom Verfasser eingesandt.

[2]) Leider sind in derselben bei den Autorennamen sehr viele Fehler vorhanden.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 625, sowie ferner Bull. of the U. S. Agr. Dep. No. **19**, 43 und No. **24**, 85.

3) Das Ende des Kühlrohres muss in die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit eintauchen.

4) Um Zeit zu ersparen muss bei der Behandlung der Substanz mit Schwefelsäure ein Zusatz von einem Metall oder einem Metalloxyd gemacht werden.

5) Zur vollständigen Oxydation ist ein Zusatz von übermangansaurem Kali erforderlich.

6) Ein Zusatz von metallischem Zink bei der Destillation zur Vermeidung des Stossens ist durchaus überflüssig, namentlich wenn ein Fletcher'scher Rundbrenner benutzt wird.

Für die Elementaranalyse, namentlich stickstoffhaltiger Körper, wichtige Mittheilungen über das Verhalten von metallischem Kupfer zu Wasserstoff macht A. Leduc[1]).

Der Verfasser beobachtete die Bildung einer neuen Kupferwasserstoffverbindung, welche nicht mit dem von Wurtz beschriebenen Kupferhydrür identisch ist. Während dieses sich in der Kälte bildet und sich schon gegen 60° C. zersetzt, entsteht das vom Verfasser erhaltene Kupferhydrür durch directe Vereinigung der Elemente bei schwacher Rothgluth und zersetzt sich kaum bei dunkler Rothgluth. Der Verfasser fand diesen Körper bei der Darstellung von reinem Stickstoff durch Ueberleiten von trockener und kohlensäurefreier Luft über glühendes Kupfer. Das Kupfer wurde für diesen Zweck oberflächlich oxydirt und dann wieder im Wasserstoffstrom reducirt, um so die Aufnahmefähigkeit des Kupfers für Sauerstoff zu vermehren. Bei diesen Versuchen erhielt der Verfasser mehrfach für die Dichtigkeit des Stickstoffs zu niedrige Werthe. Dies war namentlich dann der Fall, wenn die oben erwähnte Reduction bei einer unterhalb der Rothgluth liegenden Temperatur vollzogen und wenn die Darstellung des Stickstoffs bei deutlicher Rothgluth vorgenommen war, während, wenn die Erhitzungstemperatur im letzten Fall beginnende Rothgluth nicht überschritt, ein Gas von höherer Dichte erhalten wurde. Dieses niedrige specifische Gewicht liess sich nur durch die Annahme erklären, dass das Kupfer bei der vorhergegangenen Reduction Wasserstoff absorbirt hatte, respective mit diesem eine Verbindung eingegangen war.

Durch einen directen Versuch konnte der Verfasser dieses bestätigen. Er leitete 2 Stunden lang Wasserstoff über glühendes Kupfer und liess

1) Comptes rendus **118**, 71. Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **18**, 601 und **19**, 93.

im Wasserstoffstrome erkalten. Es hatte sich alsdann auf der Oberfläche des Kupfers ein Körper von hyacinthrother Farbe gebildet. Zur Vertreibung des Wasserstoffs wurde hierauf so lange Kohlensäure durchgeleitet, bis das austretende Gas völlig von Kalilauge absorbirt wurde. Wurde nun das Kupfer allmählich stärker und stärker erhitzt, so entwickelte sich ein Gas, das leicht als Wasserstoff erkannt werden konnte.

Die Elementaranalyse fluorhaltiger organischer Verbindungen, speciell des Fluoräthyls, kann nach den Angaben von H. Moissan[1]) nicht in der gewöhnlichen Weise in einem Glasrohre mit Hülfe von Kupferoxyd ausgeführt werden, da die organischen Fluorverbindungen hierbei das Glas angreifen und das entstehende Fluorsilicium nicht völlig von bis zur dunklen Rothgluth erhitztem Kupferoxyd zerstört wird.

Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man die Verbrennung in einer Metallröhre mit Hülfe eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleioxyd vornimmt.

Der Verfasser verfuhr bei der Analyse des Fluoräthyls folgendermaassen:

Ein Kupferrohr wurde mit einer Mischung von etwa 80 Theilen Kupferoxyd und 20 Theilen Bleioxyd gefüllt und in der Mitte auf Rothgluth erhitzt, während die beiden Enden durch spiralförmig darum gewundene Bleiröhrchen, welche von Wasser durchflossen waren, abgekühlt wurden. Die Enden des Rohres waren mit Korkstopfen verschlossen, in welche die Verbindungsröhren zu den gewogenen Absorptionsapparaten respective zu dem Gefäss mit Fluroräthyl eingesetzt waren. Letzteres wurde durch Quecksilber langsam aus einem gewogenen Gefässe verdrängt und seine Menge schliesslich durch das Gewicht des eingeflossenen Quecksilbers bestimmt.

Zuletzt wurde durch das Rohr und die Apparate $^3/_4$ Stunde lang ein Strom von trockenem Sauerstoff geleitet. Die erhaltenen Resultate sind durchaus befriedigend.

Zur Bestimmung des Fluors benutzte der Verfasser den Umstand, dass zwar trockenes Fluoräthyl Glas nicht angreift, wohl aber seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Er leitete demnach ein bekanntes Volumen des Gases in ein mit ausgekochter concentrirter Schwefelsäure gefülltes Glasrohr und liess es einige Tage stehen. Am Ende dieser Zeit wurde das gebildete Fluorsilicium gemessen und daraus der Fluorgehalt berechnet.

---

1) Comptes rendus **107**, 992.

Zur Bestimmung des Kupfers in organischen Kupferverbindungen hat James Walker[1]) Mittheilungen gemacht.

Der Verfasser hebt hervor, dass die Kupfersalze der β-Diketone und ähnlicher, die Gruppe — $CO — CH_2 — CO$ — enthaltender säureartiger Verbindungen, weil sie etwas flüchtig sind, nicht — auch nicht im Sauerstoffstrome — ohne Verlust an Kupfer geglüht werden können und auch meist nicht durch Salpetersäure an der Luft oxydirt werden können, da hierbei Explosionen eintreten. Auch durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre lassen sich häufig keine befriedigenden Resultate erhalten. In sehr einfacher Weise konnte der Verfasser in solchen Fällen die Kupferbestimmung bewirken, indem er die Verbindungen durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff zersetzte. Die Art des Vorgehens beschreibt der Verfasser folgendermaassen:

Am leichtesten und bequemsten verfährt man so, dass eine abgewogene Menge der Kupferverbindung in einen Rose'schen Tiegel gebracht und der Wirkung des Schwefelwasserstoffstromes ausgesetzt wird. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt und darf nach 15—20 Minuten als vollendet betrachtet werden. Man erwärmt gelinde unter fortdauerndem Durchleiten des Schwefelwasserstoffstromes, um das frei gewordene Keton (respective dessen etwaige Zersetzungsproducte) zu verflüchtigen. Nachdem dies stattgefunden, bleibt im Tiegel nur Kupfersulfid zurück.

Um diese Verbindung in eine wägbare Gestalt überzuführen, leitet man Wasserstoff aus einem auch mit dem Tiegel mittelst eines T-Rohres in Verbindung stehenden Entwicklungsapparat hindurch, unterbricht erst dann den Schwefelwasserstoffstrom und glüht bis zu constantem Gewicht. Wenn man eine halbe Stunde geglüht hat, so darf man bei nicht zu grossen Substanzmengen annehmen, dass vollständige Ueberführung in Kupfersulfür stattgefunden hat. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Kupfersulfür.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur indirecten Bestimmung des Alkohols in aus Wasser, Alkohol und Extract bestehenden Flüssigkeiten hat N. von Lorenz[2]) einen Beitrag geliefert. Bekanntlich hat man zu diesem Behufe die Dichte

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3246.

[2]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1891, S. 501; vom Verfasser eingesandt.

der gegebenen Flüssigkeit vor und nach dem Entgeisten zu bestimmen, wobei gewöhnlich das Volum, respective das Gewicht, der entgeisteten Lösung durch Wasserzusatz mit der ursprünglichen Flüssigkeit in ein einfaches Verhältniss gebracht wird. Eine Anzahl Autoren wie Korschelt, Reischauer, Tabarié, Metz etc. haben hierfür geeignete Formeln entwickelt. Der Verfasser hat es nun, da in der Litteratur eine präcise Ableitung dieser Formeln fehlt, unternommen, dieselben von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu entwickeln und auch selbst einige neue Formeln empfohlen. Wir geben im Folgenden wesentlich des Verfassers eigene Darlegungen wieder.

Ableitung der allgemeinen Fundamentalgleichung für die bekannten Alkoholformeln.

Bei der Entwicklung der Formeln kommen in Betracht:

A) Die ursprüngliche Lösung, die aus Wasser, Alkohol und Extract besteht.

B) Die entgeistete Lösung, bestehend aus Wasser und Extract.

C) Die gesuchte Alkohollösung, Wasser und Alkohol enthaltend.

A.

Die ursprüngliche Flüssigkeit vom

Volumen (V), der Dichte[2]) (m) und dem Gewicht (V.m)

sei entstanden durch Mischen

von	V_1 Wasser	1	V_1
mit	V_2 absolutem Alkohol	s	$V_2 s$
mit	V_3 Extract	z	$V_3 z$.

Die Contraction beim Mengen obiger Volumina Wasser und Alkohol sei $= c_2$, bei deren Vereinigung mit V_3 Volumen Extract werde die Contraction $= c_3$ bewirkt; es ist alsdann dem Volumen nach

$$V = V_1 + V_2 - c_2 + V_3 - c_3 \quad \ldots \quad (1)$$

oder wenn man $c = c_2 + c_3$ setzt . . . (2)

$$V = V_1 + V_2 + V_3 - c. \quad \ldots \quad (3)$$

Ausserdem gilt dem Gewichte nach die Gleichung

$$Vm = V_1 + V_2 s + V_3 z. \quad \ldots \quad (4)$$

---

[2]) Die Dichte entspricht derjenigen Temperatur, für welche die Alkoholtabelle gilt.

B.

Nach dem Entgeisten werde auf ein Volumen v verdünnt, dessen specifisches Gewicht = d sei. Man hat demnach ein Volumen v einer wässrigen Extractlösung, die das Volumen V_3 Extract enthält; die vorhandene Wassermenge X berechnet sich unter der Annahme der stattgefundenen Contraction $= \gamma$ wie oben aus der Gleichung $v = X + V_3 - \gamma$, mithin $X = v - V_3 + \gamma$. Dem Gewichte nach ist alsdann

$$vd = V_3 z + v - V_3 + \gamma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

C.

Das vorhandene Volumen V_2 Alkohol vom specifischen Gewicht s denke man sich durch Zusatz von f_1 Volumen Wasser auf das Volumen f gebracht, die dabei bewirkte Contraction werde mit k bezeichnet. Die Dichte des entstandenen wässerigen Alkohols sei δ.

Es ist demnach $$f = f' + V_2 - k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$
und dem Gewichte nach $$f\delta = f' + V_2 s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Aus obigen Gleichungen ergibt sich die allgemeine Formel. Wir subtrahiren 6 von 3

$$(3 - 6) \quad V - f = V_1 + V_3 - c - f_1 + k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Man addirt die Gleichungen 5 und 7

$$(5 + 7) \quad vd + f\delta = V_3 z + v - V_3 + \gamma + f_1 + V_2 s \quad . \quad (9)$$

Aus den Gleichungen 8 und 9 ergibt sich durch Addition

$$(8 + 9) \quad V - f + vd + f\delta = V_1 + V_2 s + V_3 z + v - c + k + \gamma.$$

Nach Gleichung 4 ist $V_1 + V_2 s + V_3 z = Vm$, mithin

$$V - f + vd + f\delta = Vm + v - c + k + \gamma \quad \text{oder auch}$$
$$-(m - 1)V + (d - 1)v + (\delta - 1)f = -c + k + \gamma. \quad (10)$$

Berücksichtigt man Gleichung 2, so erhält man als allgemeine Formel

$$-(m - 1)V + (d - 1)v + (\delta - 1)f = -c_2 - c_3 + k + \gamma. \quad (11)$$

Wir gehen nun zur Entwicklung der von verschiedenen Autoren aufgestellten Alkoholformeln über.

I. Korschelt's Alkoholformel.

Gegeben ist m die Dichte der ursprünglichen Lösung und n die Dichte der entgeisteten und auf das Anfangsgewicht gebrachten Flüssigkeit.

Gesucht ist die Dichte δ eines wässerigen Alkohols, dessen Gewicht gleich dem der gegebenen Flüssigkeit vermindert um das Extractgewicht ist.

Es ist demnach in diesem speciellen Falle:

$$d = n \text{ und } Vm = vd = vn, \text{ oder } v = \frac{Vm}{n},$$

ausserdem $f\delta = Vm - V_3 z$ oder $f = \frac{Vm - V_3 z}{\delta}$.

Setzt man diese Werthe in die Gleichung 11 ein, und berücksichtigt, dass in diesem Falle $c_2 = k$ [1]) wird, so ergibt sich

$$-(m-1)V + (n-1)\frac{m}{n}V + (\delta - 1)\frac{Vm - V_3 z}{\delta} = -c_3 + \gamma.$$

Hieraus berechnet sich δ, das wir als Korschelt's Dichte mit δ_K bezeichnen wollen, zu

$$\delta_K = \frac{Vm - V_3 z}{V\left(1 + m - \frac{m}{n}\right) - V_3 z + c_3 - \gamma} \quad . \; . \; . \quad (12)$$

Da $c_3 - \gamma$ ohne einen grossen Fehler zu begehen $= 0$ gesetzt werden kann, so ist die angenäherte Korschelt'sche Dichte

$$D_K = \frac{Vm - V_3 z}{V\left(1 + m - \frac{m}{n}\right) - V_3 z}.$$

Nach Lorenz lässt sich diese Formel vereinfachen, wenn man die unter den gegebenen Verhältnissen gültige Relation $Vm - V_3 z = \delta (V - V_3 + c_3)$ [2]) berücksichtigt. Combinirt man diese Gleichung mit 12 unter Elimination von $V_3 z$, so folgt:

$$\delta_K = \frac{\frac{m}{n}V - V_3 + \gamma}{V - V_3 + c_3}$$

oder da sich γ gegen c_3 vernachlässigen lässt

$$D_K = \frac{\frac{m}{n}V - V_3}{V - V_3},$$

welche Formel auch schon Holzner in seiner Kritik des Korschelt-schen Ausdrucks angegeben hat.

Da die Dichte des trockenen Extracts nicht so sehr von der des Rohrzuckers abweicht, so ist $z = 1{,}56165$ (nach Scheibler's neuester

---

[1]) Aus der Relation $f\delta = Vm - V_3 z$ und den Gleichungen 4 und 7 ergibt sich $V_1 = f'$; mithin nach Gleichung 6 $f = V_1 + V_2 - k$. Die Contraction von V_1 Wasser mit V_2 Alkohol ist aber nach A mit c_2 bezeichnet worden, demnach ist $k = c_2$. Ausserdem ist $f = V_1 + V_2 - k = V_1 + V_2 - c_2 = V - V_3 + c_3$ nach Gleichung 1, daher auch $f\delta = \delta(V - V_3 + c_3) = Vm - V_3 z$.

[2]) Siehe obige Anmerkung.

Tabelle) die Dichte desselben. Bezeichnet e die Saccharometerzahl für n, so ergibt die Proportion $100 : e = Vm : V_3 z$,

$$V_3 = \frac{Vm\,e}{100\,z} = \frac{Vm\,e}{156{,}165}.$$

Dieser Werth in obige Formel eingesetzt gibt

$$D_K = \frac{\frac{1}{n} - 0{,}0064\,e}{\frac{1}{m} - 0{,}0064\,e} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Wir werden später sehen, wie sich die Korschelt'sche Dichte noch weiter vereinfachen lässt. Zu bemerken ist noch, dass das Volum f des wässerigen Alkohols von der Dichte δ gleich ist $V_1 + V_2 - c_2$ (cf. Anmerkung [1]) auf der vorigen Seite).

II. Reischauer's Formel.

Gegeben ist m die Dichte der ursprünglichen Lösung und n die Dichte der entgeisteten auf das Anfangsgewicht gebrachten Flüssigkeit.

Gesucht ist die Dichte δ eines wässerigen Alkohols von gleichem Volum und Gehalt wie die Anfangsflüssigkeit.

Reischauer spricht von wässeriger und alkoholischer Extractlösung. Man hat demnach folgende Betrachtungen anzustellen. Es vereinige sich V_1 Wasser mit V_3 Extract unter Contraction von c_1; bei deren Vereinigung mit V_2 Alkohol entsteht die Contraction c', es ist also

$$V = V_1 + V_3 - c_1 + V_2 - c'. \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

Da aber der Endzustand derselbe ist, gleichviel in welcher Reihenfolge das Mischen stattgefunden hat, so ergibt sich durch Combination mit Gleichung (3) $c = c_1 + c'$.

In ähnlicher Weise lässt sich die Bildung des Volumens v der Extractlösung (cf. B) in der Weise auffassen, dass man annimmt: V_1 Wasser vereinigt sich mit V_3 Extract unter Contraction c_1, bei der weiteren Verdünnung auf das Volumen v wird die Contraction γ' bewirkt. Da auch hier das Endresultat dasselbe sein muss wie bei der unter (B) gemachten Voraussetzung, so ist $\gamma = c_1 + \gamma'$.

Setzt man diese Werthe $c = c_1 + c'$ und $\gamma = c_1 + \gamma'$ in die Gleichung (10) so erhält man die für die Reischauer'sche und die übrigen Formeln gültige Relation

$$-(m-1)\,V + (d-1)\,v + (\delta - 1)\,f = -c' + k + \gamma'. \quad (15)$$

Es ist also c_1 die Contraction der wässerigen Extractlösung mit Alkohol und γ' die Contraction derselben mit Wasser beim Verdünnen.

Den oben angegebenen Verhältnissen entsprechen die Specialisirungen

$$d = n \text{ und } Vm = vd = vn \text{ oder } v = V\frac{m}{n} \text{ und } V = f.$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichung (15) und löst nach δ auf, so ergibt sich die Reischauer'sche Dichte

$$\delta_R = \frac{m}{n} + \frac{-c' + k + \gamma'}{V} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

oder, unter Vernachlässigung von $\frac{-c' + k + \gamma'}{V}$,

$$D_R = \frac{m}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Schlägt man D_R in einer Volumprocenttabelle für Alkohol auf, so erhält man direct die Volumprocente Alkohol in 100 Raumtheilen ursprünglicher Flüssigkeit, da ja das Alkoholvolum, für welches D_R gilt, dasselbe ist, welches die ursprüngliche Substanz einnimmt.

An einem Beispiel lässt sich zeigen, dass die Vernachlässigung des Ausdrucks $\frac{-c' + k + \gamma'}{V}$ keinen erheblichen Fehler bedingt.

Die Contractionen γ' und k, welche eintreten, wenn sich eine Zuckerlösung mit Wasser mischt oder wenn sich Alkohol mit Wasser mengt, sind bekannt, dagegen ist die Contraction c' unbekannt zwischen Zuckerlösungen und Alkohol. Nehmen wir aber mit Reischauer an, dass sich eine wässerige Extractlösung mit Alkohol ebenso contrahirt, wie ein der Extractlösung gleiches Volum Wasser mit derselben Menge Alkohol, so ist einfach $c' = k$ [1]) und es lässt sich nachweisen, dass $\frac{-c' + k + \gamma'}{V} = \frac{\gamma'}{V}$ verschwindend klein ist.

Wir mischen 90 *g* Wasser,
5 *g* Alkohol,
5 *g* Zucker.

Diese Mengen haben folgende Volumina: [2])

---

[1]) Das Volum der wässerigen Extractlösung $V_1 + V_3 - c_1$ ist nach (14) $= V - V_2 + c'$, dieses soll nach der Annahme auch $= f'$ sein, und da nach der Voraussetzung $f = V$ sein soll, ist $f = f' + V_2 - k$ (Geichung 6) oder $V = (V - V_2 + c') + V_2 - k$, mithin $c' = k$.

[2]) Die hier verwendeten Tabellen sind die bei 15° C. geltende Alkoholtabelle der österreichischen Normal-Aichungscommission, sowie die ebenfalls bei 15° C. geltende neue saccharometrische Tabelle von Scheibler. In beiden Werken ist die Dichte des Wassers bei 15° C. = 1 gesetzt.

$$V_1 = 90{,}0000\ cc$$
$$V_2 = \ \ 6{,}2893\ «$$
$$V_3 = \ \ 3{,}2017\ «$$
$$V_1 + V_2 + V_3 = 99{,}4910\ cc \text{ (scheinbares Volum).}$$

Die Contraction beim Lösen von 5 *g* Zucker in 90 *g* Wasser berechnet sich auf bekannte Art zu $c_1 = 0{,}1393\ cc$. Das Volum dieser alkoholfreien Zuckerlösung ist $V_1 + V_3 - c_1 = 93{,}0624\ cc$. Denken wir uns diese 93,0624 *cc* wären nicht Zuckerlösung sondern reines Wasser und wir fügen 5 *g* Alkohol hinzu, so erhalten wir den Alkohol von der Reischauer'schen Dichte. Die hierbei bewirkte Contraction k lässt sich alsdann zu 0,4047 *cc* berechnen. Das Totalvolumen (f) dieses Alkohols von der Dichte δ_R ist demnach $= 93{,}0624 + V_2 - k = 98{,}9470\ cc$ und dessen Gewicht $f\delta_R = 93{,}0624 + 5 = 98{,}0624\,g$, mithin $\delta_R = \frac{98{,}0624}{98{,}9470} = 0{,}99106$.

Machen wir die obige Reischauer'sche Annahme, so werden sich die 93,0624 *cc* Zuckerlösung mit den 5 *g* Alkohol auch unter der Contraction $c' = k$ vereinigen, und die 3 Componenten Wasser, Alkohol und Zucker nehmen auch nach der Vereinigung das Volum $V = 98{,}9470\ cc$ ein; es ist mithin auch die Voraussetzung $V = f$ erfüllt. Das specifische Gewicht dieser Lösung ist natürlich $\frac{100}{98{,}9470} = 1{,}01064 = m$.

Der Werth von n ist hier einfach die Dichte einer 5 procentigen wässerigen Zuckerlösung bei 15° C; also $n = 1{,}01978$.[1])

Es fehlt nun noch die Grösse γ', die Contraction der 93,0624 *cc* Zuckerlösung beim Verdünnen mit Wasser auf das Anfangsgewicht 100, wozu noch 5 *g* Wasser nöthig sind. Nach der neuen Scheibler'schen Tabelle berechnet sich γ' zu 0,0020 *cc*.

Wir kennen nun alle Werthe für das gesuchte

$$\delta_R = \frac{m}{n} + \frac{-c' + k + \gamma'}{V} = \frac{m}{n} + \frac{\gamma'}{V} = \frac{1{,}01064}{1{,}01978} + \frac{0{,}0020}{98{,}9470} =$$
$$0{,}99104 + 0{,}0000202 = 0{,}99106.\text{[2])}$$

Würde nur der Näherungswerth $\frac{m}{n}$ genommen, so würde das specifische Gewicht um nur 0,00002 von dem richtigen differiren, wodurch

1) Denn n ist das specifische Gewicht der entgeisteten und auf das Anfangsgewicht gebrachten Extractlösung.

2) Aus dieser vollkommenen Identität des auf zweierlei Weise berechneten δ_R lässt sich die ausgezeichnete Präzision der benutzten Tabellen entnehmen.

der gewichtsprocentische Gehalt an Alkohol um 0,012 % zu hoch gefunden werden würde.

Es lässt sich demnach der Ausdruck $\frac{-c' + k + \gamma'}{V}$ ruhig vernachlässigen, selbst wenn auch nicht die Reischauer'sche Annahme, dass $c' = k$ ist, richtig wäre. Denn gesetzt c' wäre um 10 % grösser als k (was ziemlich unwahrscheinlich ist) also $c' = 0{,}4452$, so hätte der Ausdruck $\frac{-c' + k + \gamma'}{V}$ den Werth $-0{,}000385$ (V annähernd $= 100$ gesetzt), was einem Mindergehalte an Alkohol um nur 0,24 % entsprechen würde.

Mithin lässt sich die Reischauer'sche Dichte $D_R = \frac{m}{n}$ als ein ziemlich befriedigender Näherungswerth empfehlen. Wie schon oben erwähnt gibt D_R vermittelst einer Volumprocenttabelle für Alkohol direct die Volumprocente Alkohol der betreffenden Lösung an. Es ist hierbei zu beachten, dass m und n bei derselben Temperatur, für welche die Alkoholtabelle gilt, bestimmt werden müssen; im andern Falle sind Umrechnungen erforderlich.

Der Vollständigkeit halber wollen wir nun noch einige selbsverständliche Anwendungen der Gleichung $D_R = \frac{m}{n}$ machen und zeigen, wie durch die üblichen Rechnungen aus der zu D_R gehörigen Volumprocentzahl, die wir $\mathfrak{V}$ nennen wollen, andere Gehaltsbestimmungen abzuleiten sind.

In 100 Raumtheilen ursprünglicher Substanz sind $\mathfrak{V}$ Raumtheile Alkohol.

Die Gewichtsprocente (g_2) absoluten Alkohols in 100 Raumtheilen ursprünglicher Substanz berechnen sich alsdann zu $g_2 = \mathfrak{V}\,s$, wenn s das specifische Gewicht des absoluten Alkohols bei der für die Tabelle geltenden Temperatur ist.

Wollte man wissen, wie viel Volumprocente ($\mathfrak{V}_2$) Alkohol in 100 Gewichtstheilen ursprünglicher Substanz von der Dichte m vorhanden sind, so gilt die Proportion $100\,m : \mathfrak{V} = 100 : \mathfrak{V}_2$, woraus $\mathfrak{V}_2 = \frac{\mathfrak{V}}{m}$ folgt.

Würde schliesslich gefragt wie viel Gewichtstheile (g_1) Alkohol in 100 Gewichtstheilen ursprünglicher Substanz vorhanden sind, so hat man zu rechnen $g_1 = \frac{\mathfrak{V}}{m} . s$.

Würde keine Volumprocenttabelle für Alkohol zu Gebote stehen, sondern eine Gewichtstabelle, so müsste man mit der Formel $D_R = \frac{m}{n}$ in folgender Weise verfahren.

Die D_R entsprechenden Gewichtsprocente Alkohol seien: g d. h. in 100 Gewichtstheilen von der Dichte D_R sind g Gewichtstheile absoluter Alkohol enthalten.

Um einen Uebergang auf unsere Flüssigkeit machen zu können, fragen wir zunächst: Wie viel Gewichtsprocente (g_2) absoluten Alkohols sind in 100 Raumtheilen unseres Alkohols von der Dichte D_R enthalten. Es ist offenbar

$$\frac{100}{D_R} : g = 100 : g_2, \qquad \text{also } g_2 = g\,D_R.$$

Wenn wir uns die Bedeutung von D_R vor Augen halten, so sagt uns die letzte Formel, dass in 100 Volumen gegebener Flüssigkeit von der Dichte m ebenfalls $g_2 = g\,D_R$ Gewichtstheile absoluten Alkohols enthalten sind.

Fragen wir nun weiter, wie viel Gewichtstheile (g_1) absoluten Alkohols in 100 Gewichtstheilen Substanz enthalten sind, so haben wir $100\,m : g\,D_R = 100 : g_1$, woraus folgt

$$g_1 = \frac{g\,D_R}{m}, \text{ oder da } \frac{D_R}{m} = \frac{1}{n}, \text{ ist } g_1 = \frac{g}{n}.$$

Da $g_2 = \mathfrak{V}s$ und auch $= g\,D_R$, ist $\mathfrak{V} = \frac{g\,D_R}{s}$, d. h. nach dieser Formel berechnen sich aus der Zahl g die Volumprocente ($\mathfrak{V}$) in 100 Raumtheilen Flüssigkeit. Und endlich ergibt die Formel $\mathfrak{V}_2 = \frac{\mathfrak{V}}{m} = g\frac{D_R}{m\,s} = \frac{g}{n\,s}$ die Volumprocente ($\mathfrak{V}_2$) in 100 Gewichtstheilen ursprünglicher Substanz.

III. Tabarié's Alkohol-Formel.

Gegeben: m Dichte der ursprünglichen Flüssigkeit und p die Dichte der nach dem Entgeisten auf das Anfangsvolum gebrachten Lösung.

Gesucht: δ_T specifisches Gewicht eines wässerigen Alkohols von demselben Volumen und Alkoholgehalt wie die gegebene Flüssigkeit.

δ_T gibt also aus einer Volumprocenttabelle direct Volumprocente Alkohol in 100 Raumtheilen ursprünglicher Substanz an, da aber auch δ_R ebenfalls dasselbe thut, so muss $\delta_T = \delta_R$ sein.

Setzen wir in die Gleichung 15 die hier geltenden Specialisirungen, nämlich

$v = V = f$ und $d = p$ ein, so erhält man

$$-(m-1)V + (p-1)V + (d_T - 1)V = -c' + k + \gamma',$$

woraus folgt

$$\delta_T = 1 + m - p + \frac{-c' + k + \gamma'}{V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Da aber $\delta_T = \delta_R = \frac{m}{n} + \frac{-c' + k + \gamma'}{V}$ sein muss, ist auch $\frac{m}{n} = 1 + m - p$. Es ist mithin, wenn D_T den Näherungswerth für δ_T bezeichnet, da ja auch hier $\frac{-c' + k + \gamma'}{V}$ zu vernachlässigen ist,

$$D_R = D_T = \frac{m}{n} = 1 + m - p. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Von Gleichung 19 lässt sich unter Anderem auf die Korschelt'sche Dichte Anwendung machen, deren Näherungswerth lautet:

$$D_K = \frac{Vm - V_3 z}{V\left(1 + m - \frac{m}{n}\right) - V_3 z.}$$

Da aber $1 + m - \frac{m}{n} = p$ ist, so wird $D_K = \frac{Vm - V_3 z}{Vp - V_3 z}$.

Bedeutet nun E die directe Saccharometeranzeige in der nach dem Entgeisten wieder mit Wasser auf ihr ursprüngliches Volum gebrachten gegebenen Flüssigkeit, so ist bekanntlich $100 : E = Vp : V_3 z$. Unter Substitution von $V_3 z = \frac{Vp . E}{100}$ erhält man

$$D_K = \frac{\frac{m}{p} - \frac{E}{100}}{1 - \frac{E}{100}}.$$

Diese Formel stellt eine doppelte Vereinfachung der Korschelt'schen Originalformel vor. Sie ist erstens rechnerisch einfach, andererseits setzt sie bequemere experimentelle Manipulationen voraus, indem man nach dem Entgeisten nicht auf das ursprüngliche Gewicht, sondern auf das ursprüngliche Volum zu bringen nöthig hat.

In ähnlicher Weise liesse sich auch die Reischauer'sche Formel vereinfachen.

IV. Neue Alkoholformel von Lorenz.

Gegeben: m Dichte der ursprünglichen Flüssigkeit und p Dichte der nach dem Entgeisten auf das Anfangsvolum gebrachten Lösung.

Gesucht: δ_L Dichte eines wässerigen Alkohol von gleichem Gehalt und Gewicht wie die ursprüngliche Substanz.

δ_L gibt demnach aus einer Gewichtsprocenttabelle direct Gewichtsprocente Alkohol in 100 Gewichtstheilen gegebener Flüssigkeit.

In Gleichung 15 haben wir demnach einzusetzen:

$$v = V,\ d = p \text{ und } f\,\delta_L = Vm \text{ respective } f = \frac{Vm}{\delta_L}.$$

Man erhält so

$$\delta_L = \frac{m}{p - \frac{-c' + k + \gamma'}{V}},$$

demnach da auch hier $\frac{-c' + k + \gamma'}{V}$ zu vernachlässigen ist, der Näherungswerth $D_L = \frac{m}{p}$.

Sucht man $D_L = \frac{m}{p}$ in einer Gewichtsprocent-Tabelle für Alkohol auf, so erhält man, wie schon oben gesagt ist, direct Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen gegebener Substanz. Diese Gewichtsprocente bezeichnen wir mit g', so ist, wenn wir auch die weiteren Bezeichnungen, wie bei den erweiterten Reischauer'schen Formeln (cf. Seite 342) beibehalten

$g_2 = m g' =$ Gewichtsprocent Alkohol in 100 Raumtheilen

$\mathfrak{V}_2 = \frac{g'}{s} =$ Volumprocent « in 100 Gewichtstheilen

$\mathfrak{V} = \frac{m g'}{s} =$ Volumprocent « in 100 Raumtheilen.

In Bezug auf die weiteren Entwickelungen aus dieser Formel müssen wir auf das Original verweisen.

Von allen besprochenen Formeln werden diejenigen die meiste Beachtung verdienen, die zur Voraussetzung haben, dass man nach dem Entgeisten auf das Anfangsvolum bringt, was weit bequemer ist, als das Verdünnen auf das Anfangsgewicht.

Es stehen demnach zur Verfügung

$$D_T = 1 + m - p \text{ und}$$
$$D_L = \frac{m}{p}.$$

Man vergesse nicht, dass D_T aus einer Volumprocenttabelle direct Volumprocente, während D_L aus einer Gewichtsprocenttabelle direct Gewichtsprocente Alkohol angibt. Da, wie oben gezeigt wurde, $D_T = D_R$

ist, so gelten auch für D_T die auf Seite 342 angegebenen Umformungen, im Falle andere Relationen als Volumprocente verlangt werden. Zu demselben Zwecke dienen die unter Benutzung von D_L angeführten Transformirungen.

Um Ameisensäure neben Essigsäure und Buttersäure quantitativ zu bestimmen, benutzt A. Scala[1]) die bekannte Eigenschaft der Ameisensäure, Quecksilberchlorid zu Chlorür zu reduciren.

Eine abgewogene Menge der auf Ameisensäure zu untersuchenden Flüssigkeit wird in ein Becherglas gebracht und nach Zusatz einer überschüssigen concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt. Man filtrirt alsdann das Quecksilberchlorür auf ein gewogenes Filter ab, wäscht es mit Wasser von 60° C. aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Da das Gewicht des Quecksilberchlorürs mehr als 10 mal so gross ist als das der angewandten Ameisensäure, so ist die Bestimmung eine sehr genaue.

Enthält die Flüssigkeit freie Ameisen-, Essig- oder Buttersäure, so neutralisirt man vor Zusatz des Quecksilberchlorids zuerst mit Alkali.

Essigsäure und Buttersäure reduciren Quecksilberchlorid nicht und sind ohne jede Einwirkung auf dasselbe.

Ueber die Bestimmung des Acetons in denaturirtem Alkohol hat L. Vignon[2]) weitere Studien gemacht. Im Gegensatze zu seiner ersten Mittheilung[3]) findet der Verfasser, dass die Krämer'sche Methode zur Bestimmung des Acetons sich unter gewissen Vorsichtsmaassregeln auch bei Gegenwart von Aethylalkohol anwenden lässt.

Der Verbrauch an Jod übersteigt, wie der Verfasser schon früher angegeben, den theoretisch erforderlichen um ein Bedeutendes. Während nach der Gleichung:

1) $CH_3OCH_3 + 6J + 4NaOH = CH_3COONa + CHJ_3 + 3NaJ + 3H_2O$

nur 6 Atome Jod für die vollkommene Umwandlung des Acetons in Jodoform nothwendig wären, können bei reinen wässerigen Acetonlösungen oft bis zu 145 Atome verbraucht werden, also 24 mal mehr als theoretisch

---

[1]) Gazetta chim. Italiana 1890, S. 393, durch Journal of analytical and applied chemistry **5**, 233.

[2]) Comptes rendus **112**, 873.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 695.

nöthig ist. Es hat dieses seinen Grund darin, dass neben der obigen Reaction häufig in viel stärkerem Maasse die Einwirkung von Jod auf Natronlauge im Sinne der bekannten Gleichung

$$2) \quad 6\,J + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

verläuft.

Bei Gegenwart von Methylalkohol in grösserem Ueberschuss bei Gemischen, die 20—25 % Aceton enthalten, vermindert sich der Verbrauch an Jod. Nach Angabe des Verfassers erfordert unter diesen Umständen 1 Molecül Aceton nur 13,7 Atome Jod.

Aethylalkohol selbst soll, wie schon Krämer zuerst angegeben hat, unter den bei dieser Bestimmungsmethode obwaltenden Verhältnissen kein Jodoform liefern. Befindet sich derselbe in Gemischen mit Aceton, wie es bei dem denaturirten Aethylalkohol der Fall ist, so übt er eine Wirkung nach der Richtung hin aus, dass die Reaction mehr im Sinne der Gleichung 2) erfolgt und deshalb bei mangelndem Ueberschuss an Jodlösung keine vollständige Umwandlung des Acetons zu Jodoform stattfindet.

Während der Verfasser bei Anwendung einer bestimmten Jodmenge den Gehalt einer wässrigen Acetonlösung zu 55,34 *g* Aceton pro 100 *cc* bestimmte, wurde bei Anwendung derselben Jodmenge aus einer äthylalkoholischen Acetonlösung von derselben Concentration, unter sonst gleichen Verhältnissen, nur eine 28,54 *g* Aceton pro 100 *cc* Flüssigkeit entsprechende Jodoformmenge erhalten.

Eine vollständige Umwandlung des Acetons in Jodoform bei Gegenwart von Aethylalkohol ist deshalb nur unter Anwendung grösserer Jodmengen möglich. Der Verbrauch kann auch hier bis zu 145 Atomen Jod auf 1 Molecül Aceton steigen. Ein Kriterium für die vollständige Umwandlung wird am besten erhalten, wenn man die zu prüfende Acetonmenge mit verschiedenen Mengen von Jodlösung (zum Beispiel im einen Fall doppelt so viel wie im anderen) behandelt. Erhält man in beiden Fällen dieselbe Jodoformmenge, so kann man von der vollkommenen Umwandlung des Acetons in Jodoform überzeugt sein. Ist dagegen bei dem Versuch, bei welchem der grössere Ueberschuss an Jodlösung verwendet wurde, die erhaltene Jodoformmenge eine grössere, so hat man so lange den Jodzusatz zu vermehren, bis unter Anwendung von verschiedenen Jodmengen in beiden Fällen gleiche Jodoformmengen erhalten werden.

Da auch Aldehyd unter den obigen Verhältnissen Jodoform bilden kann, so sind die zu untersuchenden Acetonlösungen bei etwaiger Anwesenheit von Aldehyd von demselben zu befreien[1]).

In betreff der Bestimmungsweise des Acetons hat Verfasser die in seiner ersten Abhandlung gegebenen Vorschriften befolgt.

Zu der Bestimmung des Formaldehyds nach Legler[2]) bemerkt G. Lösekann[3]), dass, wenn man das Formaldehyd mit überschüssigem Ammoniak behandelt und nach vollendeter Umsetzung entsprechend der Gleichung $6\,HCHO + 4\,NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6\,H_2O$ das Ammoniak zurücktitrirt, nicht für 6 Molecüle Formaldehyd 4 sondern nur 3 Molecüle Ammoniak als verbraucht in Rechnung gebracht werden dürften, da das entstandene Hexamethylenamin ein Aequivalent der zum Zurücktitriren verbrauchten Säure neutralisire.

Diesen scheinbaren Widerspruch erklärt W. Eschweiler[4]) dadurch, dass je nach der Wahl des bei der Titration benutzten Indicators das Hexamethylen mittitrirt wird oder nicht. Wendet man, wie Lösekann, Methylorange oder Cochenille, oder auch Congoroth an, so darf man für 6 Molecüle nur eine 3 Molecülen Ammon entsprechende Abnahme der Alkalinität in Rechnung setzen; wendet man dagegen, wie dies Legler gethan hat, Lackmus oder auch Phenolphtaleïn an, so muss man der Umsetzungsgleichung entsprechend 4 Molecüle Ammon in Anrechnung bringen.

Zu der Ausführung der Bestimmung bemerkt Eschweiler, dass nach seinen Frfahrungen die Reaction nicht so rasch erfolgt, wie Legler angibt. Bei Anwendung eines etwa einprocentigen Ammoniaks war die Umsetzung erst nach ein- bis zweitägigem Stehen der Mischung beendet. Die Reaction vollzieht sich dagegen vollständig, wenn man kurze Zeit auf 100° erwärmt.

Zur Bestimmung des Nicotins in Gegenwart von Ammoniak empfiehlt A. Pezzolata[5]) eine Methode, die einerseits darauf beruht, dass Ammoniumsulfat im Gegensatz zu schwefelsaurem Nicotin in 96 pro-

---

1) Der Verfasser empfiehlt dazu die von Bardy angegebene Methode.

2) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 80.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1565.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1929.

5) Gazzetta chim. **20**, 780; durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, Ref. 222.

centigem Alkohol unlöslich ist; andererseits darauf, dass Nicotinsalze in alkoholischer Lösung bei Anwendung von Lackmus oder Alizarin als Indicator sich so titriren lassen, als ob nur freie Säure vorhanden wäre.

Zur Ausführung der Bestimmung werden die Tabake mit Magnesia behandelt und das Nicotin mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das übergehende Nicotin, sowie das Ammoniak werden in vorgelegter Zehntel-Normalschwefelsäure aufgefangen. Das Destillat dampft man auf 50 bis 100 *cc* ein, titrirt mittelst Zehntel-Normal-Alkalis die überschüssige Säure, erfährt so die Gesammtmenge von Ammoniak und Nicotin und dampft zur Trockne ein. Den Abdampfrückstand nimmt man mit 60 *cc* 98—99procentigem Alkohol auf, wobei das Ammoniumsulfat ungelöst bleibt, und titrirt unter Anwendung von Lackmus mit alkoholischem oder wässerigem Alkali. Im ersteren Falle muss man nach Verbrauch von 30 *cc* Zehntelnormalalkali 20 *cc* 98—99procentigen Alkohol hinzufügen; für jede weitere 10 *cc* Alkali ist derselbe Zusatz erforderlich. Bei Anwendung von wässerigem Alkali muss der Zusatz der 20 *cc* Alkohol nach jedem verbrauchten halben Cubikcentimeter Normalalkali erfolgen.

Hierdurch erfährt man die Menge des vorhandenen Nicotins. Da aber Ammonsulfat sich beim Eindampfen zum Theil dissociirt, so wird der berechnete Nicotingehalt der frei gewordenen Schwefelsäure wegen zu hoch gefunden.

Versuche des Verfassers haben nun ergeben, dass unter den obigen Bedingungen 1,3 % des vorhandenen Ammonsulfats zersetzt werden. Trägt man diesem Umstande durch eine Correctur Rechnung, so wird der obige Fehler vermieden.

Will man diese Correctur ganz umgehen, so braucht man nur vor dem Eindampfen zur Trockne noch so viel Normalschwefelsäure zuzusetzen, als zur Umwandlung der neutralen Sulfate des Nicotins und Ammoniaks in saure erforderlich ist. Nach dem Eindampfen wird die überschüssig zugefügte Säure genau neutralisirt und so viel absoluter Alkohol zugegeben, dass die Lösung 96—97procentig wird.

Zur Bestimmung von Rhodanverbindungen empfiehlt H. Alt[1]) ein gewichtsanalytisches Verfahren. Dasselbe beruht auf der Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure in Blausäure und Schwefelsäure bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln; letztere lässt sich alsdann in der üblichen Weise bestimmen.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3258.

Zur Ausführung des Versuchs löst man das Rhodanat in Wasser, setzt überschüssiges krystallisirtes Chlorbaryum hinzu und säuert stark mit Salpetersäure an. Nach kurzer Zeit, besonders bei gelindem Erhitzen, scheidet sich der schwefelsaure Baryt aus. Man erhitzt dann zur Vertreibung der Blausäure die Flüssigkeit zum Sieden, verdünnt mit heissem Wasser und bringt den abfiltrirten schwefelsauren Baryt zur Wägung. Ein Molecül Baryumsulfat entspricht einem Molecül Rhodanwasserstoffsäure.

Der Verfasser hat mittelst dieser Methode gleiche Resultate erhalten wie mit dem bekannten volumetrischen Verfahren von Volhard mittelst Silberlösung unter Anwendung von Eisenoxydsalz als Indicator.

In gleicher Weise wie die Salpetersäure wirkt auch Kaliumpermanganat, das in schwefelsaurer Lösung nach folgender Gleichung

$$6\,KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 + 5\,CNSH$$
$$= 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 5\,HCN$$

zersetzt wird. Die Blausäure bleibt hierbei unverändert. Es liesse sich darauf hin auch ein maassanalytisches Verfahren gründen, jedoch bildet die frei werdende Blausäure einen Uebelstand, andererseits enthalten die käuflichen Rhodanate häufig nicht unbeträchtliche Mengen Eisenoxydul, so dass die Titration mit Permanganat nicht ganz fehlerfrei wäre.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zwei neue amerikanische Methoden zur Bestimmung des Milchfettes — diejenige nach Short und eine solche nach Cochran — welche sich besonders für die Landwirthschaft eignen und auch durch geschulte Nicht-Chemiker ausführbar sein sollen, sind von Wm. Frear und Geo L. Holter[1]) geprüft und empfohlen.

Short's[2]) neue Methode beruht darauf, das Caseïn der Milch durch Behandeln mit heissem Alkali zu zersetzen und gleichzeitig das

[1]) Annual report of the Pennsylvania State College for the year 1890. Harrisburg. Edwin K. Meyers 1891. Eingesandt.

[2]) Vergleiche die früheren Angaben desselben Verfassers diese Zeitschrift 30, 725.

Fett derselben zu verseifen. Aus dem Reactionsproduct werden durch Behandlung mit Säure die unlöslichen Fettsäuren abgeschieden, das Volumen derselben wird gemessen und hieraus auf den Fettgehalt geschlossen.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 20 *cc* der gehörig durchmischten, von Luftblasen freien Milchprobe mit Hülfe einer Pipette in ein hohes Kölbchen mit engem Halse abgemessen. Der Hals dieses Kölbchens ist calibrirt und mit Theilung versehen, so dass das Volumen — eventuell auch direct der Procentgehalt — der in denselben gedrängten Fettsäuren später unmittelbar abgelesen werden kann. Man fügt nun 10 *cc* Alkalilösung [1]) der Milch zu, mischt sorgfältig, erhitzt das Ganze auf 100° C. [2]) und lässt zwei Stunden lang kochen, bis der Inhalt des Kölbchens homogen [3]) und dunkelbraun geworden ist. Hiernach lässt man auf 150° F. (65,5° C.) erkalten, versetzt vorsichtig, um jedes Ueberschäumen zu vermeiden, mit 10 *cc* Säuremischung [4]), mischt, indem man durch ein bis auf den Boden der Mischung reichendes Glasrohr Luft bläst, und erhitzt den Inhalt des Kölbchens wieder eine Stunde (nach neuen Versuchen der Verfasser genügt $^1/_2$ Stunde) lang in siedendem Wasserbade. Dann wird das Kölbchen mit heissem Wasser bis einen Zoll unter dem Rande gefüllt, eine Stunde lang im heissen (nicht siedenden) Wasser stehen gelassen, und, wenn sich die Fettsäuren vollständig abgeschieden haben, das Volumen derselben noch heiss abgelesen. Die Fettschicht ist, wenn richtig verfahren worden war, frei von Verunreinigungen, und die Scheidezone zwischen Fett und Wasser ist klar und scharf. Bisweilen ist die Fettschicht durch einen geringfügigen Wassergehalt anfangs trübe. Es beeinträchtigt das zwar die Ergebnisse nicht wesentlich, doch kann man dem Uebelstande leicht abhelfen, indem man das Kölbchen langsam abkühlen lässt. Es findet Krystallisation statt und bei abermaligem Schmelzen erhält man eine völlig klare Schicht.

Cochran's Methode beruht, ähnlich dem Laktokrit-Verfahren de Laval's auf Lösung des Milchcaseïns durch ein Gemisch von Schwefel-

---

1) 250 *g* Aetznatron, 300 *g* Aetzkali, 1809 *g* Wasser.

2) Der Verfasser verwendet hierzu ein Wasserbad, welches die gleichzeitige Erhitzung einer beliebig grossen Anzahl von Proben gestattet.

3) Wenn nach einstündigem Sieden eine weissliche Schicht von Caseïn und Fett auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen sollte, so muss das Kölbchen sanft bewegt und geschüttelt werden, bis die Mischung eine vollkommene ist.

4) Gleiche Theile käuflicher Schwefel- und Essigsäure, letztere vom specifischen Gewichte 1,047.

säure und Essigsäure [1]), während das Milchfett nicht durch Centrifugiren, sondern mit Hülfe von warmem Wasser und Aether abgeschieden wird.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 5 *cc* der gehörig vorbereiteten Milchprobe in einem weithalsigen Kochkölbchen mit 2,5 *cc* Schwefelsäure (von 1,82 specifischem Gewicht) und 2,5 *cc* Essigsäure (von 1,073 [2]) specifischem Gewicht) gemischt, das Ganze nicht länger als 5—6 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt, dann mehrmals gut durchschüttelt und in kaltem Wasser abgekühlt. Nach dem Erkalten setzt man 4 *cc* Aether zu, mischt sorgfältig durch Schütteln und erhitzt wieder im Wasserbade bis kein Geruch nach Aether mehr wahrnehmbar ist. Das Fett wird auf diese Weise als klare Schicht an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden. Man führt nun das Ganze mit der erforderlichen Vorsicht heiss in den vorher erwärmten Messkolben [3]) über, spült das Kochkölbchen 3—4 mal mit heissem Wasser in den Messkolben aus, lässt das Fett durch Nachfüllen von heissem Wasser bis zur Scala steigen und liest dann das Volumen desselben ab.

Die Verfasser geben Cochran's Methode den Vorzug wegen ihrer schnelleren Ausführbarkeit; dieselbe steht in den Vereinigten Staaten unter Patentschutz. [4])

Die Prüfung der Butter auf fremde Fette führt P. Bockairy [5]) mit Hülfe des reinen Toluols aus. Zu 15 *cc* desselben fügt man in einem Reagirglase 15 *cc* des geschmolzenen und filtrirten Untersuchungsobjectes

---

1) Das Laktokrit-Gemisch aus 20 Theilen Eisessig und 1 Theil Schwefelsäure wirkt bekanntlich lösend auf Milchfett, so dass die Anwendung der Eisessig-Schwefelsäure derjenigen eines Gemisches von Aethyliden-Milchsäure und Salzsäure hat weichen müssen. Ob die Gemische aus Schwefelsäure und Essigsäure, welche Short und Cochran vorschreiben, lösend auf die Fettsäuren, bezw. das Milchfett, wirken, müsste erst noch festgestellt werden. Ich möchte nicht verfehlen, auf die Nothwendigkeit einer solchen Feststellung wenigstens hier aufmerksam zu machen W. L.

2) Dieses specifische Gewicht kommt bekanntlich einer Essigsäure von 87 Procent, sowie einer solchen von 69 Procent Essigsäuregehalt zu, doch ist aus dem Original nicht ersichtlich, welche Stärke gemeint ist. W. L.

3) Ein Kölbchen mit engem graduirtem Hals und einer kleinen seitlichen Trichterröhre. Sollte etwas Fett an letzterer hängen bleiben, so führt man dasselbe durch Einblasen von Luft in den graduirten Hals über.

4) Apparate zu beziehen von Marshall & Cochran, 220 North Tifth street, Philadelphia.

5) Bull. de la soc. chim. de Paris **49**, 331.

und darauf 40 *cc* Alkohol von 96,7° Gay Lussac. Bei 18° bleibt das Toluol, in welchem das Fett gelöst ist, auf dem Boden des Reagirglases, während der Alkohol die obere Schicht bildet. Man erhitzt jetzt in einem 50° heissen Bade auf 50° und mischt die beiden Schichten durch Agitiren. Bestand das Untersuchungsobject aus einem gewöhnlichen Fett, so trübt sich die Mischung nun sofort. Lag Butter vor, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten, selbst wenn die Butter fremdes Fett enthielt, ohne Trübung. Um nun einen Zusatz fremden Fettes in der Butter zu entdecken, stellt man das Reagirglas nach heftigem Durchschütteln 30 Minuten lang in ein 40° C. warmes Bad. Nach Ablauf dieser Zeit erscheint die Flüssigkeit, falls reine Butter vorlag, nicht oder kaum getrübt, während bei Anwesenheit fremden Fettes in der Butter zuerst eine Trübung eintritt, welche sich dann in Form eines flüssigen Niederschlages abscheidet. Dieser Niederschlag ist bedeutender, wenn man, statt wie oben vorgeschrieben, 45 *cc* Alkohol verwendet. In diesem Falle wird die Probe empfindlicher, doch ist auch die Gefahr, aus reiner Butter eine Abscheidung zu erhalten, grösser. Verfasser gibt an, dass Buttersorten, bei welchen das Volumen des nach Zusatz von 45 *cc* Alkohol erhaltenen Niederschlages 2—3 *cc* beträgt, wahrscheinlich, bei mehr sicher gefälscht seien.

Die Methode soll einen Zusatz von 10—20% fremdem Fett in Butter sicher erkennen lassen.

Der Nachweis von Sesamöl im Olivenöl durch zuckerhaltige Salzsäure ist bekanntlich dadurch erschwert, dass manche frisch gepresste Olivenöle sich ähnlich dem Sesamöl verhalten. Lalande und Tambon[1]) haben daher ein anderes Verfahren zu gleichem Zwecke versucht. Bewegt man in einem Reagirgefäss 5 *cc* farblose Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht mit 15 *cc* des Untersuchungsobjectes 2 Minuten lang, so bleibt bei Olivenöl, Erdnussöl, Baumwollsamenöl die Säure ungefärbt; nur selten, namentlich bei alten Olivenölen für Maschinen, erhält man eine gelbliche Färbung. Gelbe Färbung der Salpetersäure deutet auf die Gegenwart von Sesamöl. Man scheidet die gefärbte Säure nun sorgfältig klar ab und verdünnt mit Wasser; bei Olivenöl, Erdnussöl und Baumwollsamenöl wird die Flüssigkeit nicht getrübt, bei

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5 sér.] **23**, 234; Chemiker-Zeitung **15**, Rep. 70.

reinem Sesamöl erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag[1]); lagen Mischungen von Sesamöl mit den anderen Oelen vor, so erhält man entsprechende Trübungen.

Beiträge zur Untersuchung der Fette hat J. Lewkowitsch[2]) geliefert. Da der vorliegende zweite Theil, welcher die Untersuchung von Walrathöl, Wollfett und Cholesterin enthält, nur für engere Kreise von Interesse sein dürfte, so muss an dieser Stelle auf das Original aufmerksam gemacht werden.

Die Frage „Welcher Extractgehalt der Würze ist der wahre?“ ist von C. N. Riiber[3]) bearbeitet worden. Die Bestimmung des wahren Extractgehaltes läuft nach dem Verfasser auf die Bestimmung der festen Bestandtheile hinaus, welche ein bestimmtes Gewicht Würze gelöst enthält. Dieses Ergebniss sucht man indirect durch Bestimmung des specifischen Gewichtes von Auszügen, direct durch Eintrocknen der Würze und Bestimmung des Trockenrückstandes nach verschiedenen Vorschriften — auf Uhrgläsern im Luftbade bei 70° C., im Vacuum bei 70° C., im Strome getrockneter Luft u. s. w. — zu erhalten. Verfasser zeigt nun, dass es, wenn die Zersetzungstemperatur nicht überschritten wird, bezüglich des Endergebnisses ganz gleichgültig ist, bei welcher Temperatur und bei welchem Drucke getrocknet wird. Diese Umstände haben nur auf die Trocknungsdauer Einfluss; es ist daher nothwendig, bis zur Gewichtsconstanz zu trocknen. Eine Tabelle ist daher nur auf Grundlage so ermittelter Trockengehalte aufzustellen; am besten eignet sich zur Ermittelung der letzteren die Bestimmung des Trockengehaltes im Vacuum.

Die Untersuchung von Indigo für Handelszwecke führt F. A. Owen[4]) in folgender Weise aus: In 1 *g* des gepulverten Untersuchungsobjectes wird die Feuchtigkeit wie gewöhnlich bestimmt, 1 *g* wird durch sorgfältiges Zerreiben und Schlämmen mit Wasser in eine mit Glasstöpsel verschliessbare 200 *cc*-Flasche gebracht, sodann 3 *g* Zinkstaub und 60 *cc* starkes

---

[1]) Der auf einem Filter gesammelte und gründlich ausgewaschene Niederschlag gab mit zuckerhaltiger Salzsäure keine Färbung.

[2]) Reprinted from the Journal of the Society of Chemical Industry. February 1892. Eyre & Spottiswoode, London, East Harding Street E. C.

[3]) Zeitschrift f. d. gesammte Brauwesen; im Sonderabdruck vom Verfasser eingesandt.

[4]) Journal of the Amer. chemical society 1891, S. 32; Chemiker-Zeitung **15**, Rep. 70.

(30 procentiges) Ammoniak zugefügt, bis 0,5 *cc* über die Marke aufgefüllt und geschüttelt. Nach $^1/_2$—2 Stunden ist die Reduction des Indigos vollendet, die Lösung erscheint blassgelb oder grünlich. Man bringt nun 50 *cc* derselben in ein Becherglas oder eine Schale, fügt 5—6 Tropfen Aether zu und bläst mittelst der Pipette Luft durch bis der grösste Theil des Indigotins gefällt ist. Die Flüssigkeit wird nun durch Salzsäure in mässigem Ueberschuss angesäuert, zum Sieden erhitzt, der Niederschlag auf einem tarirten Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Unterscheidung von Gummi arabicum und Gummi Senegal in ganzen Stücken ist bekanntlich jedem Waarenkundigen leicht. Leo Liebermann[1]) macht nun bezüglich der chemischen, auch für Pulver gültigen Unterscheidungsmerkmale, beziehungsweise Untersuchungsmethoden, folgende Angaben:

Die in Wasser unlöslichen Holzpartikelchen sind bei arabischem Gummi gewöhnlich röthlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt. Abgesehen von diesen, auch in sehr reinen Gummisorten befindlichen Holzpartikelchen, sind Gummi arabicum und Senegalgummi völlig löslich, während andere Gummisorten, z. B. Kirschgummi, gequollene Massen zurücklassen, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion lösen. Die wässrige Lösung von Gummi arabicum gibt mit Kalilauge und einigen Tropfen Kupfervitriollösung einen beträchtlichen bläulichen Niederschlag, welcher sich zusammenballt und an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt, während bei Senegalgummi der Niederschlag schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit gleichmässiger vertheilt bleibt. Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig; Reduction findet auch beim Kochen nicht statt.[2])

Mit verdünnter Kalilauge längere Zeit erhitzt, färben sich Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi kaum oder doch nur schwach gelblich.

---

[1]) Pharm. Post durch Deutsch-Amerikan. Apotheker-Ztg. **11**, 71.

[2]) Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol bläuliche Niederschläge, welche sich in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme lösen; beim Kochen wird nach einiger Zeit das Kupferoxyd reducirt. Will man geringe Mengen Dextrin in Gummi nachweisen, so muss der durch Kalilauge und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach mässigem Erwärmen der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das so vom Gummi befreite, stets milchig trübe Filtrat wird gekocht; deutliche Reduction zu Kupferoxydul zeigt Dextrin an.

Handelt es sich darum, Gummi in Mischung mit Dextrin nachzuweisen, so fällt man die Lösung mit Kalilauge und Kupfervitriol, erwärmt das Ganze zur Lösung der Dextrinverbindung, filtrirt ab, wäscht mit destillirtem Wasser, löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol, lässt $^1/_2$ bis 1 Tag absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht das abgeschiedene Gummi mit Alkohol, lässt die am Gummi haftenden Alkoholtheilchen verdunsten, löst den Gummirückstand dann in Wasser und prüft die Lösung wie angegeben.

Die Widerstandsfähigkeit von Sandstein gegen atmosphärile Einflüsse ist bei Bauten von Wichtigkeit. A. Tschirch und O. Oesterle[1]) ermitteln dieselbe durch Ausführung folgender physikalisch-chemischer Bestimmungen:

Zur Bestimmung der Porosität werden verhältnissmässig kleine, gewogene, lufttrockene Steinstücke 3 Tage lang in Wasser gelegt, alsdann 3 Stunden lang unter der Luftpumpe mit Wasser völlig durchtränkt, sorgfältig von dem anhängenden Wasser befreit und dann wieder gewogen. Je poröser ein Stein ist, um so leichter wird er durch Frost zerstört werden können.

Vom chemischen Standpunkte aus kommt bei den Sandsteinen in erster Linie der Gehalt an Kieselsäure und Silicaten in Betracht. Erstere ist völlig, letztere sind der Mehrzahl nach widerstandsfähig gegen Verwitterung. Calcium- und Magnesiumsilicate z. B. verwittern ausserordentlich langsam, und nur Kalium- und Eisensilicate verwittern rasch.

Endlich kommt die Beschaffenheit des die Quarztheilchen verkittenden Bindemittels in Betracht. Man kann nun die Zusammensetzung desselben analytisch ermitteln, oder auch nur das Verhalten des Steines gegen Kohlensäure studiren. Zu letzterem Zwecke behandelten die Verfasser den gepulverten Stein 5 Tage lang unter wiederholtem Umschütteln mit Wasser, welches unter einem Drucke von $4^1/_2$ Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt war. Hierauf wurde filtrirt und der ungelöste Rückstand gewogen.

Ein Sandstein widersteht um so mehr der Verwitterung, je reicher er an Kieselsäure ist, je weniger Wasser er aufnimmt und je weniger er an mit Kohlensäure gesättigtes Wasser abgibt. Bei einem Sandstein aus Bern fanden die Verfasser 56,28 % Kieselsäure (SiO_2), derselbe nahm

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. durch Pharm. Centralhalle **32**, 749.

7,77% Wasser auf und gab 17,56% bei 5tägiger Behandlung mit Wasser ab, welches unter $4^1/_2$ Atmosphären Druck mit Kohlensäure gesättigt war. Bei einem Sandstein aus Gubel wurden entsprechend die Zahlen 71,04—3,64 und 8,46, bei einem solchen aus Oberkirchen 96,20—8,36—1,88 gefunden. Von diesen Sandsteinen wurde der letztere als bestes Baumaterial begutachtet, was auch mit den praktischen Erfahrungen bezüglich Verwitterung der bezeichneten Steinsorten übereinstimmt.

Ueber die Untersuchung der ätherischen Oele bringt der neueste Jahresbericht von Schimmel & Co.[1]) wiederum schätzenswerthe Mittheilungen.

Das reine Lavendelöl enthält nach den im Laboratorium der genannten Firma ausgeführten Untersuchungen nur geringe Mengen niedrig siedender Bestandtheile. Cineol, welches bekanntlich im Oel von Lavandula Spica (Spiköl) in beträchtlichen Mengen vorkommt, konnte im Lavendelöl nicht aufgefunden werden, ebensowenig Kampher, welcher nach älteren Autoren einen wesentlichen Bestandtheil des Lavendelöles ausmachen soll.

Die Hauptbestandtheile des Lavendelöles sind ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ und dessen Essigester. Dieser Alkohol siedet bei 197—199°, besitzt ein specifisches Gewicht von 0,869 bei 20° und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 100 *mm* langen Rohr um — 10° 35′; der Brechungsindex für Natriumlicht ist 1,64. Erhitzt man diesen Alkohol mit Kaliumhydrosulfat, mit Schwefelsäure oder ähnlichen wasserentziehenden Agentien, so erhält man ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, unter denen Dipenten (charakterisirt durch das bei 125° schmelzende Tetrabromid) und Terpinen (Schmelzpunkt des Nitriles 155°) nachgewiesen werden konnten. Bei der Oxydation des Alkohols wurde ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ erhalten, welches mit dem Citral (Geranium-Aldehyd Semmler's) identisch ist. Das specifische Gewicht dieses Aldehyds ist 0,898 bei 15° C.; Siedepunkt bei 10 *mm* Druck 105—107° C., Brechungsindex 1,490; bei Einwirkung wasserentziehender Agentien wird Cymol ($C_{10}H_{14}$) gebildet.

Der Alkohol des Lavendelöles addirt 4 Atome Brom. Mit Chlorwasserstoff entsteht eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung

1) Leipzig, April 1892.

$C_{10}H_{18}Cl_2$. Durch Einwirkung von Säureanhydriden erhält man die betreffenden Ester. Dargestellt wurden die Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Benzoë-Säure-Ester, welche sämmtlich wohlriechende Flüssigkeiten sind. Der auch natürlich im Lavendelöle vorkommende Essigester besitzt den charakteristischen Bergamott-Geruch in hohem Maasse; in der That enthält das Bergamottöl etwa 40 % dieses Esters.

Der Lavendelalkohol ist identisch mit dem Linalool, welches von Semmler im Linaloë-Oel aufgefunden wurde[1]), und welches allein der Träger des feinen, in der Parfümerie zur Geltung kommenden Geruches dieses Oeles ist. Schimmel & Co. bringen das reine Linalool in den Handel. Dasselbe ist eine fast farblose Flüssigkeit, in Alkohol leicht löslich, von auffallend feinem Geruch. Das specifische Gewicht beträgt 0,878 bei 15° C.; der Siedepunkt ist 197—198°, die optische Drehung beträgt + 2°. Ausser dem Linalool ist im Linaloë-Oel auch Geraniol in geringen Mengen vorhanden.

Die Methode zur Prüfung des Nelkenöles, welche Thoms[2]) angegeben hat, haben Schimmel & Co. geprüft, und gefunden, dass sie bis auf etwa 1 % stimmende Ergebnisse liefert, also mit völlig ausreichender Genauigkeit arbeitet.

Was dagegen den Nachweis von Geraniumöl in Rosenöl nach den Angaben von G. Panajotow[3]) betrifft, so ist derselbe nach Schimmel nicht brauchbar. Das von Panajotow gebrauchte Schiff'sche Reagens — eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung — wird nämlich durch die Gegenwart eines Aldehydes gefärbt, und zwar beim Geraniumöl durch Citral (Geranium-Aldehyd), welches aus dem Geraniol durch Oxydation entstanden ist. Das Rosenöl besteht nun nach Eckart[4]) hauptsächlich aus Rhodinol, welches dem Geraniol isomer und nahe verwandt ist. Das Rhodinol gibt bei der Oxydation ein dem Citral sehr ähnliches Aldehyd, das Rhodinal. Letzteres entsteht aber durch Einwirkung von Luft und Licht auch in reinem Rosenöl, und alsdann gibt auch das reine Rosenöl die nach Panajotow für Geraniumöl charakteristische Farbenreaction.

---

[1]) Auch im Petitgrains-Oel ist Linalool, beziehungsweise dessen Essigester, vorhanden.

[2]) Diese Zeitschrift **30**, 738.

[3]) Diese Zeitschrift **31**, 288.

[4]) Diese Zeitschrift **30**, 739.

Zur Bestimmung von Kali und von Humus im Erdboden hat J. Raulin[1]) neue Methoden vorgeschlagen. Die Bestimmung des Kalis gründet Verfasser auf die sehr geringe Löslichkeit des phosphormolybdänsauren Kalis, während die Phosphormolybdate von Natron, Magnesia, Kalk, Eisen, Thonerde mehr oder minder löslich sind, so dass eine vorherige Abscheidung dieser Basen nicht erforderlich ist.

Das erforderliche Reagens bereitet man sich, indem man 100 *g* krystallisirtes molybdänsaures Ammoniak in so wenig wie möglich Wasser löst, 6,5 *g* neutrales krystallisirtes, in etwas Wasser gelöstes Ammoniumphosphat zufügt und die Mischung mit Königswasser versetzt. Man erhitzt nun, indem man von Zeit zu Zeit Königswasser zusetzt, bis zur Lösung des Niederschlags. Die Lösung wird zuerst auf freiem Feuer, dann im Wasserbade bei 70° zur Trockne verdunstet. Den trocknen Rückstand erwärmt man mit 400 *cc* Wasser und 5 *cc* Salpetersäure und filtrirt das fertige Reagens.

Das zum Auswaschen des Phosphormolybdates erforderliche Waschwasser erhält man durch Lösen von 20 *g* Natriumnitrat in 1 *l* Wasser und 2 *cc* reiner Salpetersäure. Dieser Lösung fügt man, um sie mit Kalium-Phosphormolybdat zu sättigen, noch ungefähr 20 *cc* des Phosphormolybdänreagens und 1,2 *cc* einer Lösung zu, welche 80 *g* Salpeter im Liter enthält, lässt absetzen und decantirt die klare Flüssigkeit.

Zur Ausführung einer Bestimmung verwendet man so viel von der zu prüfenden Erde, dass ungefähr 15 *mg* wasserfreies Kali zur Abscheidung gelangen. Man bereitet die Lösung, in welcher das Kali bestimmt werden soll, wie gewöhnlich, scheidet den grösseren Theil der Kalk-, Eisen- und Thonerdesalze ab und verwandelt die gelöst bleibenden Salze in Nitrate. Die auf das Volumen von einigen Cubikcentimetern gebrachte Flüssigkeit säuert man leicht mit Salpetersäure an, fügt auf je 10 *mg* vermuthlich vorhandenen wasserfreien Kalis 4 *cc* Reagens zu, lässt bei 50° zur Trockne verdunsten, spült hierauf sogleich den Rückstand mit 60 *cc* des oben beschriebenen Waschwassers auf ein sehr kleines tarirtes doppeltes Filter, wäscht mit dem Waschwasser aus, trocknet bei 50° und wiegt.[2]) Das Gewicht des Niederschlages gibt nach der Multiplication mit 0,052 das entsprechende Gewicht wasserfreies Kali.

Zur Bestimmung des Humus benutzt Raulin das Permanganat-Verfahren in folgender Form:

[1]) Comptes rendus **110**, 289.

[2]) Vorschrift des Originales. Bei Befolgung derselben bleibt in Filter und Niederschlag ein Rest der im Waschwasser gelösten Salze, besonders Natriumnitrat sowie freie Säure. W. L.

In ein Kölbchen von 250 *cc* Inhalt mit flachem Boden misst man 10 *cc* einer Lösung, welche 16 *g* wasserfreies Mangansulfat im Liter enthält, fügt 10 *cc* einer Lösung von 10 *g* Kaliumpermanganat im Liter zu und erhitzt einige Augenblicke. Unter Entfärbung der Flüssigkeit scheidet sich braunes Mangansuperoxyd ab. Man setzt nun 100 *cc* Wasser, 4 *cc* Schwefelsäure[1]) und so viel (genau gemessen) der in geeigneter Weise erhaltenen Humuslösung[2]) zu, dass zu der Oxydation der letzteren höchstens die Hälfte des vorhandenen Mangansuperoxydes verbraucht wird. Man erhitzt das Gemisch nun acht Stunden lang (ohne Rückflusskühler) zu mässigem Kochen, indem man das verdunstende Wasser wieder erneuert, löst darauf das nicht zersetzte Mangansuperoxyd durch Zusatz von Zehntel-Oxalsäure, titrirt den Ueberschuss der letzteren mit Permanganat zurück und berechnet nach Einstellung der zur Oxydation verwendeten Permanganatlösung auf Oxalsäure diejenige Menge von Cubikcentimetern Oxalsäure, welche ebensoviel Permanganat zur Zerstörung erfordert haben würde, wie der in der Erdprobe vorhanden gewesene Humus. Die so erhaltene Zahl ergibt nach Multiplication mit 0,8 das Gewicht des zur Oxydation des Humus erforderlich gewesenen Sauerstoffs. Das Gewicht des entsprechenden Humus ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

50 *cc*	1/10-Oxalsäure	auf	10 *g*	trockne	Erde	berechnet	entsprechen	80 *mg*	Humus
100 „	„	„	„	„	„	„	„	150 „	„
200 „	„	„	„	„	„	„	„	280 „	„
300 „	„	„	„	„	„	„	„	400 „	„
400 „	„	„	„	„	„	„	„	510 „	„
500 „	„	„	„	„	„	„	„	610 „	„
600 „	„	„	„	„	„	„	„	705 „	„
700 „	„	„	„	„	„	„	„	790 „	„
800 „	„	„	„	„	„	„	„	885 „	„
900 „	„	„	„	„	„	„	„	975 „	„
1000 „	„	„	„	„	„	„	„	1060 „	„
1200 „	„	„	„	„	„	„	„	1225 „	„
1400 „	„	„	„	„	„	„	„	1390 „	„
1600 „	„	„	„	„	„	„	„	1560 „	„
1800 „	„	„	„	„	„	„	„	1720 „	„
2000 „	„	„	„	„	„	„	„	1890 „	„
2500 „	„	„	„	„	„	„	„	2315 „	„
3000 „	„	„	„	„	„	„	„	2735 „	„

[1]) welche 150 *cc* Schwefelsäuremonohydrat im Liter enthält.

[2]) 10 *g* Erde werden in bekannter Weise mit Sodalösung ausgezogen.

3500 *cc*	$^1/_{10}$-Oxalsäure	auf	10 *g*	trockne	Erde	berechnet	entsprechen	3170 *mg*	Humus
4000 „	„	„	„	„	„	„	„	3605 „	„
4500 „	„	„	„	„	„	„	„	4035 „	„
5000 „	„	„	„	„	„	„	„	4460 „	„
5500 „	„	„	„	„	„	„	„	4890 „	„
6000 „	„	„	„	„	„	„	„	5310 „	„
6500 „	„	„	„	„	„	„	„	5745 „	„

Zur Prüfung des Hydrastininum hydrochloricum gibt E. Merck[1]) folgende Vorschrift: 0,2 *g* des Präparates werden in 6 *cc* Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 6 Tropfen Natronlauge (etwa 1:5). Jeder Tropfen verursacht eine milchweisse Fällung, welche beim Umschütteln verschwindet. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Schütteln, rascher nach dem Rühren mit dem Glasstab das freie Hydrastinin aus; setzt man nachträglich noch etwas Natronlauge zu, so ist nach einiger Zeit die Abscheidung eine vollkommene. Das ausgeschiedene Hydrastinin muss rein weiss aussehen, die überstehende Lauge muss klar und fast farblos sein. Säuert man nun mit Salzsäure an, so löst sich das Hydrastinin auf und sofort entsteht wieder der gelbe Farbenton der Lösung.

Präparate, welche in der angeführten Weise mit Natronlauge geprüft milchweisse Fällungen geben, die beim Umschütteln nicht völlig verschwinden, sondern eine trübliche Flüssigkeit zeigen, sowie solche, die nach der Krystallisation des Hydrastinins trübe oder gar gefärbte Mutterlaugen geben, sind zu verwerfen, denn sie enthalten fremde Beimengungen.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Nachweis von Arsen. Flückiger[2]) hat seinerzeit das Quecksilberchlorid (an Stelle des überaus empfindlichen Silbernitrates) zur Erkennung von Arsenwasserstoff empfohlen. Dieser Empfehlung tritt nun Paul Lohmann[3]) bei, indem er das Quecksilberchlorid zum Arsennachweise sogar noch vor dem Silbernitrat bevorzugt, weil die Reaction mit Quecksilberchlorid nicht so sehr durch Licht und andere

---

1) Merck'scher Jahresbericht, Januar 1892, Nachtrag.
2) Diese Zeitschrift **30**, 113.
3) Pharm. Zeitung **36**, 748.

zufällige Einflüsse beeinträchtigt wird und ausserdem die Erkennung von Arsenwasserstoff neben Antimonwasserstoff gestatten soll, falls letzterer nur in Spuren vorhanden ist.

Nach Lohmann verläuft die Einwirkung des Arsenwasserstoffgases und des Antimonwasserstoffs auf eine Lösung von Quecksilberchlorid in analoger Weise, wie die Einwirkung derselben Gase auf eine concentrirte Lösung von Silbernitrat. Die Endreaction der Einwirkung ist verschieden; während die durch Arsenwasserstoff erzeugte rothbraune Fällung kurze Zeit bestehen bleibt, wird die durch Antimonwasserstoff erzeugte Fällung sofort zerlegt unter Bildung ungleichmässiger Mengen anderer Verbindungen, aber immer unter Farbenerscheinungen, welche sich von der Arsenreaction sehr scharf unterscheiden.

Die Ausführung einer Prüfung gestaltet sich nun am zweckmässigsten folgendermaassen: Man betupft ein Stückchen Filtrirpapier [1]) mit einem Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Sobald der Alkohol oberflächlich verdunstet ist, wird ein zweiter Tropfen auf dieselbe Stelle gegeben und so fortgefahren, bis man den Quecksilberchloridgehalt von 5—6 Tropfen Lösung auf der Stelle angereichert hat. Das so vorbereitete Papier wird der Einwirkung der Gase ausgesetzt. Zu letzterem Zwecke dient am besten ein Erlenmeyer'sches Kölbchen von mindestens 400 *cc* Inhalt. Die Oeffnung desselben wird mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und durch die Bohrung ein kleiner Trichter gesteckt, welcher mit dem präparirten Filtrirpapier überspannt wird. Der Kolben wird mit dem zu prüfenden Untersuchungsobject (Säure) nur so weit beschickt, dass die Flüssigkeitsschicht höchstens 2,5 *cm* hoch ist.

Bei dieser Anordnung des Versuches erzeugt Arsenwasserstoff in starker Verdünnung auf dem Sublimatfleck eine deutliche Gelbfärbung, bei sehr geringen Mengen einen schwachen, aber deutlichen, gelbrothen Hauch. Wird die Gelbfärbung mit Wasser betupft, so wird sie allmählich dunkler; betupft man sie aber mit Alkohol, so bleibt sie längere Zeit bestehen. Grössere Mengen Arsenwasserstoff erzeugen einen rothgelben Fleck, der beim Betupfen mit Wasser graubraun wird, beim Betupfen mit Alkohol dagegen lange Zeit bestehen bleibt.

Antimonwasserstoff erzeugt in stark verdünntem Zustande auf dem Sublimatfleck keine Farbenänderung, in weniger verdünntem Zustande

[1]) welches am besten mit Salzsäure und Flusssäure ausgewaschen ist.

braune Flecken, welche durch Betupfen mit Wasser nicht verändert werden, beim Betupfen mit mässig verdünntem Alkohol dagegen, sofern nur reichlich Quecksilberchlorid auf das Papier gebracht war, fast sofort verschwinden; das Papier wird entfärbt. Ist aber eine reichliche Menge Antimonwasserstoff in dem Gase enthalten, so wird der Sublimatfleck grauschwarz gefärbt, diese Färbung verändert sich auch nicht beim Durchfeuchten mit Alkohol. In diesem Falle gelingt natürlich auch der Nachweis des Arsens neben dem Antimon nicht.

Sind beide Gase in dem Gasgemisch neben einander vorhanden, so erscheint der Sublimatfleck deutlich braun gefärbt. Man ist dann, falls nur geringe Mengen Antimonwasserstoff zugegen sind, im Stande, das Arsen einfach neben dem Antimon zur Anschauung zu bringen. Zu diesem Zweck wird der Fleck aus dem Papier herausgeschnitten, auf ein Uhrglas gelegt und dort mit circa 80procentigem Alkohol stark durchfeuchtet. Der Alkohol löst das unzersetzt gebliebene Quecksilberchlorid auf, dieses wirkt zuerst auf die Antimonfärbung ein, indem es dieselbe entfernt und es erscheint nach ganz kurzer Zeit klar und deutlich die dem Arsen eigenthümliche gelbe Färbung. Die Reaction soll bei vorsichtiger Ausführung den Nachweis von weniger als $^1/_{500}$ *mg* Arsen gestatten.

Verfasser empfiehlt, seinen mit Sublimatpapier montirten Trichter eventuell durch Gummischlauch auf die Ausströmungsöffnung der Glühröhre des Marsh'schen Apparates zu befestigen, um auch die geringfügigen Spuren Arsenwasserstoff noch zum Nachweis zu bringen, welche dieser Oeffnung unzersetzt entströmen könnten.

Lohmann glaubt im Gegensatze zu Flückiger, den Marsh'schen Apparat doch nicht entbehren zu können.[1]) Ist Zweifel, ob ein in diesem Apparate entstandener dunkler Beschlag von Arsen herrührt, oder nicht, so soll durch die Röhre, nachdem auf der Ausströmungsöffnung eine kleine mit Barytwasser beschickte Muencke'sche Waschflasche befestigt ist, reines und trocknes, von jeder Spur Kohlensäure befreites Sauerstoffgas geleitet und der dunkle Beschlag vorsichtig mit dem Bunsenbrenner erwärmt werden. Der Beschlag verbrennt im Sauerstoffgase auf jeden Fall und verschwindet. Bestand er aus Kohlenstoff, so trübt sich das vorgeschlagene Barytwasser; war er metallischer Natur,

---

[1]) Ich kann ihm hierin nur beistimmen. W. L.

so lässt sich das durch Ausspülen der erkalteten Röhre mit starkem Schwefelwasserstoffwasser leicht feststellen.

Zur Prüfung der Reagentien hält Lohmann — und ich kann ihm aus eigner Erfahrung hierin nur beistimmen — den Marsh'schen Apparat allein nicht für ausreichend, so dass der Flückiger'sche Satz: »es ist unzulässig, eine gerichtliche Verhandlung auf Reagentien zu stützen, welche nicht die Silbernitratprobe zweifellos bestanden haben« mit der Einschränkung auf die Sublimatprobe doch bestehen bleiben dürfte.

Ein neues Herzgift, das Vernonin, haben Eduard Heckel und F. Schlagdenhauffen[1]) in der Wurzel von Vernonia nigritiana gefunden. Dasselbe bildete ein weisses, etwas hygroskopisches Pulver, dessen Lösung schwach gelb ist. Aether oder Chloroform lösen nur minimale Mengen desselben; diese Lösungen hinterlassen beim Verdunsten einen farblosen, harzartigen Rückstand, dessen charakteristischste Reaction die Braunfärbung mit Schwefelsäure ist, welche in Purpurviolett übergeht und sich mehrere Stunden hält. Das Vernonin gehört zur Classe der Glykoside.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Atomgewicht des Rutheniums hat A. Joly[2]) Mittheilungen gemacht. Bei Gelegenheit des Studiums der Chlororutenate, welche von Claus zur Bestimmung des Ruthenium-Atomgewichtes benutzt worden sind, und aus deren Analyse dieser Autor die Zahl 103,5—104 abgeleitet hatte, fand Joly, dass diese Verbindungen die Gruppe NO an Stelle eines bisher darin angenommenen Chloratoms enthalten.

Die Analyse dieser Verbindungen hat den Verfasser zu der Ansicht geführt, dass die bisher auf Grund der Bestimmungen von Claus angenommene Zahl etwa um 2 Einheiten zu hoch sei.[3])

Er unternahm es deshalb, durch Untersuchung von einfacher zusammengesetzten Verbindungen das Atomgewicht des Rutheniums von Neuem

1) Comptes rendus **106**, 1446.
2) Comptes rendus **108**, 946.
3) Comptes rendus **107**, 994.

zu bestimmen. Als besonders geeignet erwies sich ihm dabei das Rutheniumdioxyd, welches beim Erhitzen, selbst bis auf 1000°, nicht zersetzt, dagegen durch Wasserstoff schon bei relativ niedriger Temperatur zu Metall reducirt wird. Um das Dioxyd zu erhalten, muss man eines der höheren Oxyde Ru_2O_5 + aq. oder Ru_4O_9 + aq., welche man durch Behandlung von Ueberruthensäure mit Wasser erhält, auf etwa 500° erhitzen, wobei sie in Dioxyd übergehen, da sich beim Rösten des Metalls schwer völlige Oxydation zu Dioxyd erreichen lässt.

Die nach bekannten Methoden dargestellte und durch Destillation gereinigte Ueberruthensäure kann von den das rohe Metall begleitenden fremden Platinmetallen nur noch Osmium enthalten, da dasselbe unter diesen Bedingungen Ueberosmiumsäure liefert.

Um diese zu entfernen, führte der Verfasser die Ueberruthensäure in das oben besprochene Kaliumchloronitrosorutheniat über, bei welcher Gelegenheit das Osmium abgeschieden wird. Nach nochmaliger Ueberführung in die Ueberrutheniumsäure wurde dann in der eben angeführten Weise das Dioxyd hergestellt und dieses sodann im Wasserstoffstrom reducirt.

Der Verfasser erhielt folgende Werthe:

Angewandtes Dioxyd	Erhaltenes Metall	
g	*g*	%
2,1387	1,6267	76,06
2,5846	1,9658	76,06
2,3682	1,8016	76,07
2,8849	2,1939	76,05
	Mittel . .	76,06.

Hieraus berechnet sich für

$$H = 1 \ (O = 15,96) \quad Ru = 101,41$$
$$O = 16 \quad Ru = 101,66.$$

Die Analyse der Nitroso-Chlorverbindungen mit nur flüchtigen Bestandtheilen ergab durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und Wägen des Metallrückstandes Werthe, welche die Richtigkeit des obigen Resultats bestätigen.

Die Verbindung $RuCl_3NO + H_2O$ ergab 39,78 und 39,66 % Metall, entsprechend dem Atomgewicht 101,49 (O = 15,96), und die Verbindung

$RuCl_3NO + 3NH_4Cl$ ergab 29,44 und 29,47 % Metall, entsprechend dem Atomgewicht 101,39.

Die entsprechende Kalium- und Natriumverbindung lieferte wegen der schwierigen Entfernung des bei dem Metall verbleibenden Chloralkalimetalls keine befriedigenden Werthe.

Der Verfasser hebt hervor, dass seine Werthe noch nicht als definitiv zu betrachten seien, da zur völligen Reinigung, respective Entfernung des Osmiums, wohl der oben geschilderte Reinigungsprocess mehrmals wiederholt werden müsste.

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift **30**, 195, Zeile 9 v. o. lies: „Einen Gastrockenapparat für die Elementaranalyse hat E. Sauer nach den Angaben von E. Täuber construirt“ statt: „Einen Gastrockenapparat . . . . . hat E. Sauer construirt.

Apparat zur Gewinnung der in Wasser absorbirten Gase durch Combination der Quecksilberpumpe mit der Entwickelung durch Auskochen.

Von

F. Hoppe-Seyler.

Für die Untersuchung der in Brunnen-, Fluss- und Meerwasser absorbirten Gase hat lange Zeit fast ausschliesslich das vortreffliche Verfahren gedient, welches R. Bunsen bei seinen berühmten Forschungen in Island benutzt und in seinen »Gasometrischen Methoden« beschrieben hat[1]. Für die Gewinnung der Gase aus Meerwasser hat Jacobsen[2] den Bunsen'schen Apparat etwas modificirt, aber im Wesentlichen dieselbe Methode beibehalten für die sehr zahlreichen Analysen, die von ihm in dieser Richtung ausgeführt sind. So viel mir bekannt, wurde von Dittmar zuerst die Bunsen'sche Methode zum Auskochen der Gase verbunden mit der Anwendung einer Quecksilberpumpe, welche von einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe und einer Compressionsluftpumpe unterstützt wurde. Dieser complicirte Apparat, welcher für die mitgebrachten Wasserproben von der grossen Challenger-Expedition von Dittmar benutzt ist[3], hat, wie die Resultate beweisen, sehr exacte Bestimmung der absorbirten Gasquantitäten ergeben, ist aber wenig handlich und gestattet eben so wenig wie das Verfahren von Bunsen, das Wasser in den Auskochkolben zu bringen, ohne dass es mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt. Einen sehr bequemen, leicht zu handhabenden, auf der Fahrt im Schiff verwendbaren Apparat hat Pettersson[4] vor Kurzem construirt und beschrieben. Derselbe er-

[1] 1. Auflage 1857. S. 18.

[2] Annalen d. Chemie u. Pharm. **167**, 1 (1873).

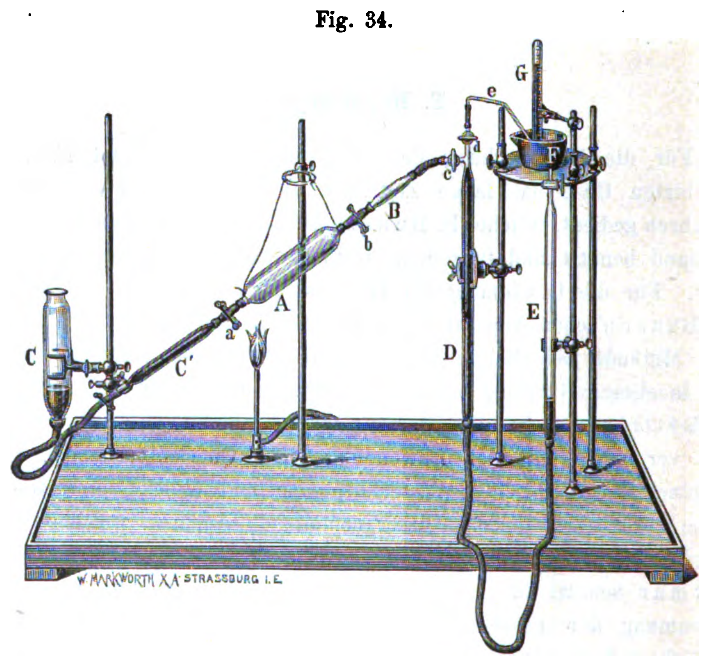
[3] Report of the scientific results of the Voyage of H. M. S. Challenger Physics and Chemistry Vol. I. 1884. plate III.

[4] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1434.

möglicht schnelle Bestimmung der absorbirten Gasmengen, gestattet aber gleichfalls nicht, das Wasser in den Apparat zu bringen, ohne dass es an grosser Oberfläche mit der Luft in Berührung geräth; auch ist es kaum möglich, mit ihm die letzten Gasportionen zu gewinnen, weil durch das Sieden allein die Entwickelung der Gase wie mit dem Bunsen-schen Apparate nur unvollkommen gelingt.

Zunächst für den Zweck der Untersuchung der im Wasser absorbirten Gase in grösseren Tiefen im Meere und in Süsswasserseen habe ich ver-

Fig. 34.



sucht, einen Apparat zu construiren, der 1) mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt werden kann, ohne dass dasselbe hierbei mit der Atmosphäre in Berührung kommt, 2) gestattet, dass durch Verbindung des Auskochens mit der Wirkung der Quecksilberpumpe möglichst vollkommene Entgasung erreicht werden kann. Ich glaube nach einer grossen Zahl von Untersuchungen mit dem einfachen, im Folgenden zu beschreibenden Apparate, denselben für solche Zwecke um so mehr empfehlen zu dürfen, als das Arbeiten mit ihm sehr einfach und nicht zeitraubend ist, auch sein Transport keine besonderen Schwierigkeiten bietet. In Fig. 34 ist der Apparat vollständig montirt während der

Entgasung des Wassers dargestellt. Die Röhre A soll 250 bis 500 *cc* Inhalt haben. An beiden Enden ist sie in engere, 5 *mm* weite (im Lichten) Rohransätze ausgezogen und durch Stücke von Kautschukschlauch mit 5 bis 7 *mm* Wandstärke im Kautschuk oben und unten an die Röhren B und C′ angefügt.

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Wassers wird die Röhre A durch einen recht starken Retortenhalter senkrecht fixirt, während sie oben offen und mit Kautschukansatz und Klemme versehen ist, unten mit Rohr C′ und C in Verbindung steht. Rohr C wird mit Quecksilber gefüllt und am Stativ hoch hinauf gestellt, so dass A von unten her sich ganz mit Quecksilber füllt. Dann werden die Klemmen a und b geschlossen, C wird mit dem noch darin enthaltenen Rest Quecksilber hinab gestellt und A oben mit dem Gefäss, aus welchem das Wasser entnommen werden soll, mittelst Kautschukschlauchs und Glashahns so in Verbindung gesetzt, unter Ausfliessenlassen einer Portion Wasser, dass Gasblasen völlig vermieden werden. Oeffnet man dann zuerst die Klemme b, hierauf vorsichtig auch a, so fliesst das Quecksilber nach C ab und A füllt sich mit dem Wasser. Ist dies erreicht, so werden die Klemmen a und b geschlossen, die Röhren A, C und C′ so aufgestellt, wie es die Figur zeigt, die Röhre A durch Nickeldraht in der Weise, wie es in der Abbildung erkennbar ist, befestigt und das Röhrchen B an A angefügt. Die sämmtlichen starkwandigen Kautschukverbindungen sind mit Eisendraht zuverlässig dicht zu sichern.

Die beiden Röhren D und E, unten durch meterlangen starken Kautschukschlauch verbunden, sind die eine ganz, die andere ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, D geht oben in ein enges, aber im Glase starkes T förmiges Glasrohransatzstück aus mit den beiden sehr sorgfältig gearbeiteten Hahnen c und d. Das Ansatzrohr e führt bei Erhebung von E und Oeffnen des Hahns d unter Austreiben der Luft Quecksilber von D hinüber zu der theilweise mit Quecksilber gefüllten Wanne F und kann umgekehrt durch Senken von E Quecksilber aus F nach E zurückfliessen lassen. Das Röhrchen e ist am offenen Ende am Boden der Quecksilberwanne F hakenförmig nach oben umgebogen. Das Absorptionsrohr G, mit Quecksilber gefüllt, in F umgestülpt, ist vorläufig nicht über die Oeffnung von e gestellt.

Es ist nun zunächst das Röhrchen B von atmosphärischer Luft zu befreien. Hierzu wird bei geschlossenen Hähnen d und c das Rohr E stark gesenkt, Hahn c geöffnet und hierdurch der grösste Theil der

Luft aus B nach D hinübergetrieben, dann wird c geschlossen, E erhoben und diese Luft durch d und e entfernt. Wird dann d geschlossen und c geöffnet, so füllt sich B grösstentheils mit Quecksilber, es wird dann sofort E gesenkt, der grösste Theil des Restes atmosphärischer Luft nach D übergetrieben, c geschlossen, durch Erheben von E und Oeffnen von d die Luft über das Quecksilber in F ausgetrieben, dann d geschlossen, c geöffnet, so dass abermals Quecksilber B weiter erfüllt, wiederum E gesenkt, der Rest der Luft nach D gebracht u. s. w. Drei-, höchstens viermaliges Uebertreiben der evacuirten Luft und Ersatz derselben in B durch Quecksilber genügt stets B so vollständig mit Quecksilber zu füllen, dass bei geschlossenen Hähnen c und d und vorsichtiger Erhebung von E kein Luftbläschen mehr unter d zu sehen ist und das Quecksilber hart oben gegen d anschlägt.

Es wird nun das Absorptionsrohr G über das umgebogene Ende von e gestellt und die Entgasung des Wassers in A begonnen. Es werden hierzu zunächst die Klemmen a und b geöffnet, so dass das Quecksilber aus B nach A abfliesst und von Wasser ersetzt wird; auch die nicht bezeichnete Klemme zwische C und C′ soll offen sein. Das Wasser in A und B wird zum lebhaften Sieden erhitzt, so dass die entwickelten Gase in B sich sammeln. Bei starkem Sieden treibt der Wasserdampf das Wasser rückwärts theilweise in das Rohr C′. Ist das Quecksilberniveau in C ungefähr 5 bis 10 *cm* tiefer stehend als in C′, so befindet sich das Wasser beim Sieden unter geringerem Druck als die äussere Atmosphäre; durch die Beweglichkeit des unten abschliessenden Quecksilbers in C und C′ wird für die beim Sieden bald stossweise entwickelten Wasserdampfmengen ohne anderes Hinderniss als die Trägheit der Quecksilbermasse Raum gegeben. Diese Anordnung hat Pettersson bei seinen Apparaten zuerst angewendet; ihre vortreffliche Wirkung habe ich bei den Versuchen mit Pettersson's Apparaten schätzen gelernt und deshalb auch bei diesem Apparate in Anwendung gezogen.

Bei dem Sieden des Wassers ist auch B und C′ durch den mit der Hand hin und her geführten Brenner zu erhitzen, so dass die ganze Wassermasse im Sieden erhalten wird. Nach ungefähr 5 Minuten langem Sieden wird die Klemme b geschlossen, während in B sich kein Wasser befindet, dann das Rohr E stark gesenkt, so dass in D genügend grosses Vacuum entsteht, dann c für kurze Zeit geöffnet, so dass die Gase nach D hinübertreten, c geschlossen und die Gase aus D durch Erheben von E und Oeffnen von d vorsichtig nach G hinauf-

getrieben werden. Ist dann d sofort wieder geschlossen, so wird E gesenkt, c nochmals geöffnet, um den Rest der Gase nach D hinüberzutreiben, c wieder geschlossen, E erhoben und dieser Gasrest nach G übergeführt. Es wird nun nach Oeffnen der Klemme b das Sieden in A, B, C' für einige Minuten wiederholt, dann abermals Klemme b geschlossen und die neu entwickelte Gasportion in beschriebener Weise in das Absorptionsrohr G übergeführt. Zum drittenmal wird der Inhalt von A, B, C' zum Sieden erhitzt u. s. w. Diese ganzen Proceduren werden fast alle schneller ausgeführt, als man sie beschreiben kann.

Enthält das Wasser nur Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas, so genügt stets 6 bis 10maliges Auskochen und Ueberführen der entwickelten Gase in das Absorptionsrohr. Enthält es dagegen Kohlendioxyd absorbirt oder gar, wie Brunnen-, Fluss- und Meerwasser, auch in locker gebundener Weise, so sind selbst nach 40maligem Auskochen noch immer Gasbläschen zu finden, wenn B nach D hin geöffnet, dann c geschlossen und durch Erhebung von E das Gas unter d ungefähr bei Atmosphärendruck gesammelt wird. Jacobsen[5]) hat bereits eingehend auf die Unmöglichkeit hingewiesen, die Kohlensäure aus Meerwasser völlig zu entwickeln, und Pettersson[6]) hat weiterhin erkannt, dass selbst nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure die Kohlensäure beim Auskochen nicht ganz zur Entwickelung gelangt.

Je nach den Verhältnissen nimmt das Auskochen von 400 bis 500 *cc* Wasser in dem bezeichneten Apparat $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Stunde in Anspruch. Unmittelbar nach Beendigung einer Entgasung kann nach Einführung einer anderen mit Wasser gefüllten Röhre an Stelle von A eine neue Entgasung vorgenommen werden; nur das Absorptionsrohr G ist durch ein anderes zu ersetzen. Ist bei der Unterbrechung des Auskochens unter Verschluss von b und Uebertreiben der Gase aus B nach G das Rohr B noch sehr heiss, so wird leicht viel Wasser mit übergetrieben.

Es sind mit diesem Apparate Entgasungen von Wasserportionen seit $1^1/_2$ Jahren von Herrn C. Duncan und von mir in weit über 100 einzelnen Bestimmungen ausgeführt und zwar zum Theil 1) zur Prüfung der Methode, 2) zur Untersuchung der Aenderung des Gehaltes an Sauerstoff und Stickstoff in Meerwasser oder süssem Wasser mit

---

5) a. a. O.
6) a. a. O.

der Temperatur, 3) zur Prüfung der Aenderung dieses Gehaltes durch die Respiration der Fische, 4) zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff- und Stickstoffgas aus der Atmosphäre in ausgekochtes destillirtes Wasser, 5) zur Prüfung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes im Wasser in der Tiefe von Binnenseen und im Meerwasser bis zur Tiefe von 590 *m* im Golf von Neapel. Wir würden ohne Anwendung dieses Apparates nicht im Stande gewesen sein, diese Untersuchungen, welche in nächster Zeit veröffentlicht werden sollen, auszuführen. Die benutzten Glasapparate sind sämmtlich angefertigt in der Werkstätte von Herrn Franz Müller, Dr. H. Geissler's Nachfolger, in Bonn.

Eine Methode die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure[1]) zu trennen.

Von

LEROY W. McCAY.

Während meiner Untersuchung der bei der Einwirkung von Alkalihydraten auf Arsenpentasulfid stattfindenden Reactionen[2]) wurde ich veranlasst eine Methode auszuarbeiten, die Sulfarsensäure von der Sulfoxyarsensäure zu trennen.

Die Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

1. Wenn man eine Lösung von einem sulfarsensauren Alkali mit Schwefelsäure, respective mit Chlorwasserstoffsäure, deutlich ansäuert, so wird das Salz augenblicklich zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Arsenpentasulfid:[3])

$$2\,Na_3AsS_4 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + As_2S_5 + 3\,H_2S.$$

2. Wird eine sehr verdünnte, stark abgekühlte Lösung von einem sulfoxyarsensauren Alkali mit verdünnter Schwefelsäure, respective mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, schwach angesäuert, so wird das Salz zersetzt und die Sulfoxysäure in Freiheit gesetzt. Unter diesen Um-

---

[1]) Orthomonosulftrioxyarsensäure H_3AsO_3S.

[2]) Vorläufige Mittheilung: Chemiker-Zeitung **15**, 476.

[3]) Ich habe mich vergebens bemüht, die Orthosulfarsensäure im freien Zustande zu bereiten. In einer noch ausstehenden Arbeit gedenke ich diese Sache des Näheren zu behandeln.

ständen aber zerfällt sie nicht in arsenige Säure und freien Schwefel,[1]) sondern sie bleibt ganz intact. Die eiskalte Lösung hält sich stundenlang vollkommen klar, auch verursacht die Anwesenheit von Spuren [2]) von Schwefelwasserstoff nicht die geringste wahrnehmbare Zersetzung.

Um also die zwei Säuren von einander zu trennen, braucht man, ehe man ansäuert, nur danach zu sehen, dass ihre Lösung stark verdünnt sei — 500 *cc* Wasser auf 0,1275 *g* $As_2O_3S_2$ — und bis auf eine Temperatur, die etwa dem Null-Grad entspricht, abgekühlt werde.

Einer möglichen allmählichen Zersetzung der Sulfoxyarsensäure in arsenige Säure und freien Schwefel wegen empfiehlt es sich das Filtriren so schnell wie möglich auszuführen und gerade hier leistet die Bunsen'sche Saugvorrichtung vorzügliche Dienste.

Die angewendeten Salze waren folgende:

Bouquet und Cloëz's Kaliumsulfoxyarseniat (H_2KAsO_3S) von einem hohen Grad der Reinheit und ein Natriumsulfarseniat ($2\,[Na_3AsS_4].15\,H_2O$), das bei der Analyse 38,01 anstatt 38,08 % As_2S_5 ergab.

Bei der eigentlichen Trennung verfuhr ich folgendermaassen:

Die Salze wurden in 500 *cc* eiskalten Wassers aufgelöst, und die Lösung wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure in kleinem Ueberschuss versetzt. Die die Lösung enthaltende Flasche wurde in eine aus Eis, Kochsalz und Wasser hergestellte Kältemischung gesetzt, und ein stürmischer Luftstrom wurde etwa 15 Minuten lang durch die Flüssigkeit hindurchgesaugt.

Nach Abstellen des Luftstromes und nachdem das Pentasulfid sich gut abgesetzt hatte, wurde die klare, überstehende Flüssigkeit decantirt, durch einen Gooch'schen Tiegel filtrirt, der Niederschlag in den Tiegel gebracht und gut ausgewaschen — erst mit Wasser und dann mit Alkohol. Der Niederschlag wurde bei 105—110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann etwa 6—8 mal mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, mit absolutem Alkohol gewaschen, wieder getrocknet und gewogen. Es hat sich herausgestellt, dass diese Extraction wesentlich ist um die 0,001—0,002 *g* des in kaltem Alkohol unlöslichen, fast stets mit dem Arsenpentasulfid gemengten, aus dem unter dem Einflusse des

[1]) Diese Zeitschrift **27**, 632—634.

[2]) Ich sage Spuren, denn das während der Trennung der beiden Säuren entstehende Gas wird mittelst eines durch Baumwolle filtrirten stürmischen Luftstroms fast gänzlich aus der Flüssigkeit entfernt.



stürmischen Luftstroms sich zum Theil zersetzenden Schwefelwasserstoffe entstammenden Schwefels zu entfernen.[1])

Das kalte, klare Filtrat, welches kaum nach Schwefelwasserstoff roch, wurde mit Chlorgas behandelt, auf ein kleines Volum abgedampft und in ein etwa 200 *cc* fassendes Druckfläschchen gebracht. Das Fläschchen wurde mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt, die Lösung mit einem raschen Strom Schwefelwasserstoff bis zum Entstehen einer Opalescenz behandelt, der Stöpsel fest hineingethan und das Ganze im kochenden Wasserbad eine Stunde lang erhitzt.[2]) Das Pentasulfid wurde alsdann abfiltrirt, mit Wasser und, um Spuren von Schwefel zu entfernen, mit absolutem Alkohol vollständig ausgewaschen, bei 105—110° C. zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen.[3])

Der Gooch'sche Tiegel wurde stets angewendet.

Analytische Belege.

I.

Angewendet:

$0{,}1301\,g\ 2(Na_3AsS_4).15\,H_2O + 0{,}1896\,g\ H_2KAsO_3.S.$

Diese Salze entsprechen:

1) $0{,}0495\,g\ As_2S_5$
2) $0{,}1267$ « $As_2O_3.S_2.$

Gefunden:

1) $0{,}0497\,g\ As_2S_5$
2) $0{,}1252$ « $As_2O_3.S_2.$

1) $0{,}0497 - 0{,}0495 = 0{,}0002\,g\ As_2S_5 +$
2) $0{,}1267 - 0{,}1252 = 0{,}0015$ « $As_2O_3.S_2 -$

II.

Angewendet:

$0{,}1310\,g\ 2(Na_3AsS_4).15\,H_2O + 0{,}1780\,g\ H_2KAsO_3.S.$

Diese Salze entsprechen:

1) $0{,}0499\,g\ As_2S_5$
2) $0{,}1189$ « $As_2O_3.S_2.$

---

[1]) Wäscht man im ersten Falle mit viel heissem Alkohol, so kann man sich diese nachherige Extraction mit Schwefelkohlenstoff ersparen.

[2]) American Chemical Journal, Vol. IX, No. 3.

[3]) $As_2S_5 \times 0{,}8451 = As_2O_3S_2.$

Gefunden:

1) 0,0497 *g* As_2S_5
2) 0,1195 « $As_2O_3.S_2$.

1) 0,0499 — 0,0497 = 0,0002 *g* As_2S_5 —
2) 0,1195 — 0,1189 = 0,0006 « $As_2O_3.S_2$ +

III.

Angewendet:

0,1275 *g* 2 (Na_3AsS_4) . 15 H_2O + 0,1788 *g* $H_2KAsO_3.S$.

Diese Salze entsprechen:

1) 0,0485 *g* As_2S_5
2) 0,1195 « $As_2O_3.S_2$.

Gefunden:

1) 0,0478 *g* As_2S_5
2) 0,1200 « $As_2O_3.S_2$.

1) 0,0485 — 0,0478 = 0,0007 *g* As_2S_5 —
2) 0,1200 — 0,1195 = 0,0005 « $As_2O_3.S_2$ +

IV.

Angewendet:

0,1293 *g* 2 (Na_3AsS_4) . 15 H_2O + 0,1785 *g* $H_2KAsO_3.S$.

Diese Salze entsprechen;

1) 0,0492 *g* As_2S_5
2) 0,1193 « $As_2O_3.S_2$.

Gefunden:

1) 0,0495 *g* As_2S_5 [1])
2) 0,1190 « $As_2O_3.S_2$.

1) 0,0495 — 0,0493 = 0,0002 *g* As_2S_5 +
2) 0,1193 — 0,1190 = 0,0003 « $As_2O_3.S_2$ —

Da nun die Sulfoxyarsensäure im Allgemeinen eine sehr unbeständige Verbindung ist, so wage ich zu glauben, man werde die oben angegebene Methode als zweckentsprechend und ganz zufriedenstellend betrachten.

Princeton, New-Jersey, U. S. A., im Mai 1892.

---

[1]) In diesem Falle wurde der Niederschlag einfach, aber vollständig, mit heissem Alkohol ausgewaschen.

Zur Jodometrie.

Von

Theod. Salzer.

Durch Berichte über einen Vortrag Topf's (Einige Fehlerquellen bei der Jodometrie) wurde ich daran erinnert, einige Versuche zu beenden, welche ich eingeleitet habe, bald nachdem Topf seine »Jodometrischen Studien« in Bd. **26** dieser Zeitschrift veröffentlicht hatte. Ich wollte hauptsächlich die Angaben Topf's über eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Natriumthiosulfatlösung prüfen, hatte deshalb ein Liter Zehntelnormallösung mit 2 *g* Ammoniumcarbonat versetzt und von dem zur Bereitung der Lösung benutzten Thiosulfat zurückgelegt. Topf hat seine Studien mit äusserster Gründlickeit durchgeführt und damit einen sehr dankenswerthen Beitrag zur Jodometrie geliefert; aber in manchen Einzelheiten wird doch eine andere Ansicht mit Erfolg vertheidigt werden können.

Zunächst ist auffallend, dass Topf wenig Werth auf die chemische Reinheit des Thiosulfats legt, und man wird ihm nicht zustimmen können, wenn er S. 149 sagt, »dass ein Gehalt von Natriumsulfit der Brauchbarkeit der Lösung keinen Eintrag thue«. Die Sulfitlösung ist doch bei Luftzutritt wesentlich leichter veränderlich, verbraucht auch je nach dem Verdünnungsgrade und der Art der Titrirung veränderliche Jodmengen, wie dies früher von mir bemerkt und inzwischen von Volhard[1]) klar gestellt worden ist.

Bei Bereitung der Lösung aus chemisch reinem Thiosulfat kann diese gleichsam als Urmaass dienen, nachdem man einmal den Wirkungswerth des Salzes gegen reines Jod festgestellt hat; es ist dies ein Vortheil, welcher bei der umständlichen Darstellung einer unbedingt zuverlässigen Jodlösung und bei deren leichter Veränderlichkeit[2]) gewiss nicht zu unterschätzen ist.

Es genügt dann nicht nach Topf, nur darauf zu achten, »dass die Lösung mit Chlorbaryum keinen Niederschlag gibt (kohlensaures,

---

1) Annalen der Chemie Bd. 242.

2) Es kann sogar vorkommen, dass die oberen Schichten der Jodlösung wesentlich schwächer gefunden werden, als die tieferen, weil die Abdünstung des Jods zunächst aus jenen erfolgt; vergl. auch Fresenius, Quantitat. Analyse, 6. Aufl., I, S. 490.

schwefelsaures und schwefligsaures Natron)«, weil sowohl Baryumcarbonat wie Sulfat in der Natriumthiosulfatlösung so leicht löslich sind, dass zwei Procent der betreffenden Verunreinigungen auf diese Art nicht nachweisbar sind.[1]) Es muss vielmehr der Nachweis dieser Verunreinigungen dadurch wesentlich verschärft werden, dass man mit (chemisch-reiner) Jod-Jodkaliumlösung bis zu schwacher Gelbfärbung versetzt, bis also alles Thiosulfat in Tetrathionat übergeführt ist; erst dann werden einige Tropfen Baryumnitratlösung zugefügt: die Flüssigkeit darf hierdurch nicht getrübt werden, da reine Tetrathionatlösung mit Baryumnitrat Stunden lang klar bleibt. Diese Prüfungsweise schliesst dann jede Verunreinigung mit Salzen anderer ungesättigten Säuren des Schwefels aus, weil diese alle dabei in Sulfate übergeführt werden. Ausser der auch von Topf erwähnten schärferen Probe auf Alkalicarbonate mittelst Phenolphtaleïns bliebe dann noch jene auf Calciumsalze, auf Sulfid und Chlorid, wie ich sie früher[2]) zusammengestellt habe.

Die Darstellung der Thiosulfatlösung aus reinem, weder Sulfit noch Sulfat haltendem Salze hat den weiteren Vortheil, dass man eine etwa stattgefundene Zersetzung derselben (nach Ueberführung in Tetrathionat) leicht wahrnehmen und abschätzen kann. Hierbei kommt dann nicht weiter in Betracht, ob man annimmt, dass das Thiosulfat unter der Einwirkung von Luft und Sauerstoff Schwefel abscheidet und direct in Sulfat übergeht oder dass es zunächst unter Beihülfe der atmosphärischen Kohlensäure in Schwefel und Sulfit zerfällt. Die letztere, von mir früher a. a. O. geäusserte Annahme mag irrig sein, war aber nicht von mir »aus der Luft gegriffen«, wie Topf sagt, sondern sie stützte sich auf eine Angabe von Capaun[3]), wonach sich in verschlossenen Gefässen aus der Thiosulfatlösung so lange Schwefel absetzen sollte, bis nur schwefligsaures Salz übrig wäre. Diese Angabe erscheint nun freilich noch weniger richtig, als eine entgegengesetzte Angabe von Gay-Lussac, wonach sich die Lösung nur dann verändern solle,

---

[1]) Nachträglich ersehe ich, dafs R. Fresenius erst kürzlich auf die Löslichkeit von Baryumsulfat in (hier allerdings viel concentrirterer) Natriumthiosulfatlösung bei seiner Arbeit über Trennung des Baryts von Kalk bereits aufmerksam gemacht hat. Diese Zeitschrift **30**, 459.

[2]) Verhandlungen der Strassburger Naturforscher-Versammlung.

[3]) Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch, 6. Aufl., 2. Bd., S. 178.

wenn sie freies Alkali enthielte [1]). Man wird vielmehr dem zustimmen, was Topf S. 144 über die äusseren Ursachen der Veränderung der Thiosulfatlösung sagt und was er in Folgerung dessen als Conservirungs-Maassregeln unter 1) und 2) empfiehlt (Bereitung der Lösung mit ausgekochtem Wasser, Aufbewahrung an möglichst kühlem, vor Licht geschütztem Orte und möglichsten Luftabschluss). Dagegen scheint das unter 3) und 4) Gesagte den empfohlenen Zusatz von Kaliumcarbonat, sowie die Ueberschichtung der Lösung mit Petroläther nicht genügend zu begründen; Topf verwirft den Zusatz von Ammoniumcarbonat, aber es ist nicht ersichtlich, warum Kaliumcarbonat nicht ähnliche Nachtheile haben soll? Die bei Kaliumcarbonatzusatz nach Topf nothwendige Ansäuerung der Jodlösung kann die schädliche Wirkung des Alkalis doch nur dann aufheben, wenn die Säure zufällig gerade hinreichend zur Neutralisation ist; andererseits kann ich mir nicht denken, dass ein Säureüberschuss ohne Einfluss auf das Resultat ist, sobald durch irgend einen Zufall (Leerlaufen der Bürette u. s. w.) die Titrirung unterbrochen werden muss; ein Theil des Thiosulfats kann durch die freie Säure zersetzt sein, ohne dass eine Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel bemerkbar wäre, und dieser Theil gebraucht dann (wie ich früher a. a. O. gezeigt habe) noch einmal so viel Jod, wie vorher.[2]) Topf hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass Ammoniumcarbonat, obgleich es bekanntlich Jodlösung nicht entfärbt, trotzdem einen Mehrverbrauch von Jodlösung bedingt, nachdem es der Thiosulfatlösung zugesetzt worden war. Diese auffallende Erscheinung findet wohl darin ihre Erklärung, dass die beiden Salze ihre Säuren gegen einander austauschen, dass also kohlensaures und carbaminsaures Natron gebildet werden.

Mag nun die Ursache sein, welche sie wolle, an der Thatsache selbst ist nicht zu zweifeln; wenn aber Topf daraus den Schluss zog: »dass Mohr wahrscheinlich mit einer solchen Thiosulfatlösung niemals eine genaue Titerstellung ausgeführt habe«, so war mir, der ich unter Mohr längere Zeit gearbeitet, das ganz undenkbar. Zunächst lag die Vermuthung nahe, dass die Wirkung des Ammoniaksalzes nur eine vorübergehende ist, um so mehr, als Topf selbst eine damit versetzte

---

1) Vergl. Gmelin-Kraut, Bd. I, 2, S. 172.

2) Natürlich kann sich dieser Nachtheil nur dann geltend machen, wenn die angesäuerte Jodlösung in überschüssiges Natriumthiosulfat eingetragen wird.

Lösung nach 73 Tagen von ganz richtigem Titer und nach 290 Tagen etwas zu schwach fand[1]). Diese Veränderung konnte sogar sehr rasch erfolgen, wenn sie etwa durch Uebergang des carbaminsauren Salzes in kohlensaures Salz bedingt war. Ausserdem konnte auch die störende Einwirkung des Ammoniaksalzes in verschiedener Stärke hervortreten, je nach dem eingehaltenen Verfahren und je nach der Zusammensetzung des Salzes; letzteres geht schon aus den Versuchen Topf's hervor; das Ammoniumcarbonat wirkt um so störender, je mehr Ammoniak es enthält; es ist also um so unschädlicher, je mehr Ammoniak es beim Liegen an der Luft bereits verloren hat. Wenn nun Topf seiner Lösung gar noch reines Ammoniak zufügte, um den Amoniakgehalt eines hypothetischen Salzes zu erreichen, so darf man sich nicht wundern, wenn bei 5 *g* Salz der ursprüngliche Fehler von circa 3 % auf 23 % gesteigert wird[2]).

Die von mir Eingangs erwähnte, jetzt fast fünf Jahre alte Thiosulfatlösung war ohne besondere Vorsichtsmaassregeln verkorkt aufbewahrt, sie hatte nur eine Spur von Schwefel abgesetzt und wurde, wie auch bei einigen zwischenzeitlich genommenen Proben, durch Baryumnitrat nicht getrübt. Sie erwies sich von gleicher Stärke, wie eine aus demselben Salze ohne Ammonzusatz frisch bereitete Lösung, mochte man nun die Thiosulfatlösung mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung versetzen oder umgekehrt verfahren. Als einziger Unterschied war zu bemerken, dass die ammoniakalische Lösung nach der Austitrirung mit Baryumnitrat einen geringen Niederschlag gab, welcher sich nur theilweise in Säure löste, also aus Baryumcarbonat und -Sulfat bestand. Dabei hatte die alte Lösung jedenfalls wenig von ihrem Ammoniakgehalt eingebüsst, denn sie reagirte fast gleich stark alkalisch, wie eine frisch bereitete ähnliche Lösung, und gab nach Verdünnung mit der hundertfachen Menge Wasser mit Nessler's Reagens eine ziemlich gleich starke Ammoniakreaction. Diese alte Lösung hält sich nun auch im Anbruch seit Monaten gleich gut.

Anders verhält sich dagegen die frisch mit $^2/_{10}$ % Ammoniumcarbonat versetzte Lösung: nicht allein, dass 10 *cc* derselben (statt 10,05) 10,25 *cc* einer gleich starken Jodlösung bis zur Gelbfärbung gebrauchen, sondern diese Färbung verschwindet auch alsbald wieder, und bei er-

---

1) Vergl. a. a. O. S. 142 und 143.

2) Vergl. S. 160, Lösung II und V.

neutem tropfenweisem Zusatz von Jod wiederholt sich dies in immer länger werdenden Zeiträumen, bis nach Verlauf von etwa 2 Tagen und nach Gesammtverbrauch von etwa 12 *cc* Jodlösung die Gelbfärbung dauernd erscheint. Dabei wird die alkalische Reaction immer schwächer, verschwindet zuletzt ganz und die Schwefelsäurereaction wird immer stärker; es kann dies sowohl Folge der Wirkung des Alkalis auf Jod (Bildung von unterjodigsaurem Salz nach Topf), als auch auf das Tetrathionat sein[1]). Schliesslich zeigte sich, dass auch die bei der alten ammoniakalischen Thiosulfatlösung durch einen Tropfen überschüssig zugesetzter Jodlösung hervorgerufene Gelbfärbung nach einer Viertelstunde wieder verschwunden war; der Versuch wurde aber nicht weiter fortgesetzt. Diese nachträgliche Jodabsorption kommt sowohl bei der alten wie bei der frisch bereiteten ammoniakalischen Lösung überhaupt nicht oder kaum zur Beobachtung, wenn man einige Tropfen Stärkelösung zugefügt hatte. Die Bindung des Jods an die Stärke genügt schon, dasselbe vor der Einwirkung des Ammonsalzes zu schützen. Bedenkt man nun, dass Mohr bei diesen Titerstellungen stets Stärkelösung zusetzte und dass diese Lösung leicht säuert, dass Mohr sogar längere Zeit die Stärkelösung unter Zusatz von Schwefelsäure bereitete und dass diese Säure den nachtheiligen Einfluss des Ammoniaks schwächt oder aufhebt, so dürfte damit erklärt sein, warum Mohr diese störende Wirkung übersehen hat. Dazu kommt noch, dass die störende Jodabsorption durch das zugesetzte Ammoniaksalz nach kürzerer oder längerer Zeit verschwindet, wie mir scheint, je nach dem geringeren Ammoniak- oder grösseren Kohlensäuregehalt. Sie war z. B. bei einer mit verwittertem Salz dargestellten Lösung nach 6 Wochen nicht mehr zu bemerken, war aber bei Verwendung eines anderen Salzes nach dieser Zeit noch ganz unverändert.

Ueberdies ist noch zu berücksichtigen, dass die Lösung gewissermaassen zufällig richtig oder doch annähernd richtig werden kann dadurch, dass ein kleiner Theil des Thiosulfats zersetzt wird.

Wenn man die frisch bereitete ammoniakalische Thiosulfatlösung mit Jodlösung austitrirt, erhält man, wie seither ausgeführt, je nach der Art und Dauer des Titrirens wechselnde Zahlen, welche von 2 bis 20 % unrichtig sein können. Bei umgekehrtem Verfahren gebrauchte ich zur Entfärbung von 10,0 *cc* Jodlösung:

---

[1]) Vergl. Gmelin-Kraut Bd. 1, S. 178.



10,05 *cc* frische, reine Thiosulfatlösung,
10,06 *cc* alte, ammoniakalische Thiosulfatlösung,
9,30—9,50 *cc* frische, ammoniakalische Lösung.

Wiedererscheinen der gelben, respective blauen Farbe wurde in keinem Falle beobachtet.

Da ich nur einige wenige, für die Jodometrie nicht gleichgültige Fragen zu beantworten versuchte, habe ich meine Versuche nicht weiter ausgedehnt. Nachdem ich gezeigt, in welch' ausserordentlicher Weise geringe Mengen von Ammoniumcarbonat befähigt sind, die Zersetzung der Zehntelnormalthiosulfatlösung zu verhindern, wäre die Ergründung der Ursache dieser Wirkung gewiss erwünscht. Vielleicht gelingt es Herrn Topf, welcher ein so lebhaftes Interesse für den Gegenstand bethätigt hat, die Sache aufzuklären. Trotz der zahlreichen Versuche Topf's scheint mir auch noch nicht genügend geklärt die Wirkung der Kohlensäure bei Luftabschluss, wie sich das auch aus dem Widerspruch in der Schlussfolgerung Topf's unter 4), S. 144 ergibt. Bis dahin aber dürfte Folgendes festzuhalten sein:

1) Eine aus chemisch reinem Salz richtig bereitete und sorgfältig aufbewahrte Zehntelnormalthiosulfatlösung kann so lange als Urmaass dienen, als eine herausgenommene Probe nach Versetzen mit Jodlösung in schwachem Ueberschuss durch Baryumnitrat nicht getrübt wird.

2) Diese Lösung wird durch einen Zusatz von 0,2 % (verwittertem?) Ammoniumcarbonat lange Zeit vor Zersetzung fast vollständig geschützt, gibt aber erst dann zuverlässige Zahlen, wenn der Titer nach verschiedenem Verfahren übereinstimmend festgestellt ist und nur so lange, als die Lösung selbst durch Baryumnitrat nicht getrübt wird.

Worms, Ende Mai 1892.

Analysen von Pferdefett.

Von
Carl Amthor und **Julius Zink.**

Ueber das Pferdefett finden sich in der Litteratur nur äussert spärliche Angaben.

C. Schaedler[1]) erwähnt das Pferdefussöl und dass es bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,913 habe. Nach Allen[2]) hat das Pferde-

---

1) Die Technologie der Fette und Oele des Pflanzen- und Thierreichs.
2) R. Benedikt, Die Analyse der Fette und Wachsarten 1892.

fett bei 98—99° C. ein specifisches Gewicht von 0,861. Nach Leop. Lenz[1]) liegt der Schmelzpunkt bei + 20° C., die Elementarzusammensetzung ist

C 76,724 %
H 12,170 «
O 11,170 «
100,000 %.

J. König[2]) gibt die Elementarzusammensetzung des Pferdefetts (Kammfetts) an mit C 77,07 %, H 11,69 %, O 11,24 %.

A. Denayer[3]) schlägt zum Nachweis einer Beimischung von Pferdefett zu Schweineschmalz, Talg etc. die Ermittelung der in Procenten ausgedrückten Brommenge vor, welche das Fett aufzunehmen vermag. Die Bromzahl beträgt für Pferdefett 67, für Schmeineschmalz 40, für Talg noch weniger.

Diesen wenigen Angaben gegenüber erschien eine genauere Untersuchung des Fettes von verschiedenen Körpertheilen des Pferdes wünschenswerth, umsomehr, da das Pferdefett zweifellos zu mannichfachen Zwecken Verwendung findet.

	Pferdefett			
	Nieren	Kamm	Speck	Fuss
Consistenz:	salbenartig weich	wie ziemlich feste, frische Butter	fast butterartig	halbflüssig
Farbe:	goldgelb	tief orangefarbig	goldgelb	hellgelb
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,9320	0,9330	0,9319	0,9270
Schmelzpunkt	39° C.	34—35° C.	36—37° C.	—
Erstarrungspunkt	22° C.	30° C.	20° C.	—
Schmelzpunkt der Fettsäuren	36—37° C.	41—42° C.	39—40,5° C.	—
Erstarrungspunkt derselben	30—30,5° C.	32—33° C.	31—32,5° C.	—
Hehner'sche Zahl	95,47	95,42	94,78	—
Reichert'sche Zahl	0,33	0,22	0,38	—
Verseifungszahl	198,7	199,5	197,8	-
Säurezahl (d. h. Milligramm KOH für 1 *g* Fett)	1,73	2,44	1,84	--
Acetylzahl	6,64	13,74	11,62	—
Jodzahl	81,09	74,84	81,60	90,30
Jodzahl der Fettsäuren	83,88	74,41	83,37	—

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 441.

[2]) Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 1889.

[3]) Corps gras 1890, S. 162; nach Zeitschr. f. Nahrungsmittel u. Hygiene 1891.

Diese Zahlen sind Mittelwerthe aus zwei Bestimmungen. Die Schmelzpunktsbestimmung wurde im Capillarröhrchen ausgeführt und diejenige Temperatur angenommen, bei welcher das Fett klar war.

Hervorzuheben ist, dass die Pferdefette mit der Zeit flüssiger werden, da sie sich in einen krystallinischen Absatz und ein flüssigeres Fett trennen. Auch werden dieselben mit dem Alter fast farblos.

Ueber die Bestimmung von Thonerdephosphat durch Fällung aus seinen Lösungen durch Ammon und durch Alkali-Acetate.

Von

C. Glaser.

Bei Gelegenheit der Bestimmung der gemischten Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphoriten, besonders wenn der Betrag von Thonerde höher wurde, wie er gewöhnlich in Süd-Carolina-Phosphoriten vorkommt, wurden bei Anwendung der verschiedenen, als zulässig anerkannten Methoden so bedeutende Differenzen bemerkbar, dass es für zweckmässig erachtet wurde, hierüber genauere Untersuchungen anzustellen, in der Erwartung, dass es gelingen würde, die Bedingungen festzustellen, unter denen sowohl bei der Fällung mit Ammon, als auch mit Acetaten übereinstimmende Resultate zu erzielen sind. Es wurde zu diesem Zwecke eine Lösung bereitet, welche in 50 *cc* als Durchschnitt dreier Bestimmungen 0,0472 *g* Thonerde und 0,0778 *g* Phosphorsäure enthielt. Es war sonach ein Ueberschuss von 0,0126 *g* Phosphorsäure vorhanden. 50 *cc* wurden annähernd neutralisirt, mit Natriumacetatlösung versetzt und zum beginnenden Sieden erhitzt; der Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen und wie gewöhnlich geglüht und gewogen.

Gewicht des Thonerde-Phosphates 0,0968 *g*.

Im Filtrate wurden durch Magnesiamixtur 0,0279 *g* Phosphorsäure nachgewiesen.

Der Versuch wurde noch zweimal unter Wiederauflösung und nochmaliger Fällung des ersten Niederschlages unter Zusatz von etwas Natriumphosphat wiederholt.

Gewicht des Thonerdephosphates: a) 0,0958 *g*,
b) 0,0967 *g*.

Im Filtrate wurden nachgewiesen 0,0275 *g* Phosphorsäure.

50 *cc* wurden mit Ammon in geringem Ueberschusse versetzt und gekocht, bis der Geruch nach Ammon vollständig verschwunden war. Der Niederschlag wurde wie vorher behandelt und ergab:

Gewicht des Thonerdephosphates 0,0813 *g*.

Im Filtrate wurden gefunden 0,0392 *g* Phosphorsäure.

Wiederholung des Versuchs ergab:

Gewicht des Thonerdephosphates . . . . 0,0856 *g*
In Lösung wurden durch Acetatfällung noch gefunden 0,0028 *g*
und im Filtrate 0,0376 *g* Phosphorsäure.

Das Thonerdephosphat wurde gelöst und nach Zusatz von Natriumphosphat durch Acetat wie oben gefällt; wieder erhalten 0,0917 *g*.

50 *cc* wurden wie oben mit Ammon gefällt, der Niederschlag wieder gelöst und nach Zusatz von Natriumphosphat durch Acetat wieder ausgeschieden.

Gefunden Thonerdephosphat . . . . . 0,0918 *g*
In Lösung verblieb Thonerdephosphat . . 0,0023 *g*
und 0,0371 *g* Phosphorsäure.

50 *cc* wurden mit Natriumacetat gefällt, im Wasserbade auf 100 ° C. erhitzt und im Uebrigen wie vorher behandelt.

Gefunden Thonerdephosphat 0,0952 *g*.

50 *cc* wurden wie zuletzt behandelt, indessen nur auf etwa 70 ° C. erhitzt.

Gefunden Thonerdephosphat 0,1049 *g*.

10 *cc* in Platin eingedampft und bis zu constantem Gewichte geglüht, ergaben einen Rückstand im Gewichte von 0,02184 *g*, wohl in Folge der kleinen Quantität etwas zu niedrig [1]).

Man sieht, dass bei allen Versuchen eine Zersetzung des Thonerdephosphates stattfand, besonders stark bei Anwendung von Ammon als Fällungsmittel.

Indessen deuteten die Resultate der Acetatfällung darauf hin, dass bei Anwendung einer niedrigeren Temperatur und vor Allem durch Vermeidung von kochendem Waschwasser richtige Resultate erzielt werden könnten.

Es wurde eine neue Lösung von Thonerdephosphat bereitet und dieselbe einmal vor und einmal nach den Versuchen analysirt.

---

[1]) Alle Versuche wurde in Platingefässen ausgeführt, bis die Thonerde gefällt war.

Die erste Analyse ergab in 50 *cc*:

Phosphorsäure	0,1595 *g*
Thonerde	0,1129 *g*,
also ein Ueberschuss von .	0,0036 *g* Phosphorsäure.

Die Schlussanalyse ergab:

Phosphorsäure	0,1572 *g*
Thonerde	0,1119 *g*,
also ein Ueberschuss von .	0,0027 *g* Phosphorsäure.

Da längere Zeit zwischen diesen beiden Versuchen verstrichen war, so ist wohl anzunehmen, dass sich die Lösung etwas verändert hatte, und dürfte das erste Resultat die bessere Basis zum Vergleich bieten, da die folgenden Versuche fast gleichzeitig vorgenommen wurden.

Versuch I.

50 *cc* wurden mit Natriumacetatlösung gefällt, zum beginnenden Sieden erhitzt und, wie üblich, mit heissem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

Gefunden	0,2655 *g*
In Lösung verblieb Phosphorsäure .	0,0126 *g*[1]).

Die procentische Zusammensetzung des gefällten Thonerdephosphates erwies sich wie folgt:

Phosphorsäure	54,1
Thonerde	46,6
	100,7

Das Product war also ein Gemenge von neutralem und basischem Salz.

Versuch II.

50 *cc* wurden mit Natriumacetatlösung gefällt, auf 70 ⁰ C. erwärmt, bis der Niederschlag sich gesammelt hatte, filtrirt und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Gefunden wurde:

Thonerdephosphat	0,2700 *g*
In Lösung verblieb Phosphorsäure . . .	0,0036 *g*.

Die procentische Zusammensetzung dieses Niederschlages entsprach genau der Formel ($AlPO_4$).

Eine Wiederholung des Versuches ergab:

Thonerdephosphat	0,2713 *g*.

[1]) Das Magnesiumpyrophosphat war nicht ganz rein.

Versuch III.

50 *cc* wurden mit Ammon in geringem Ueberschusse versetzt und gekocht, bis der Geruch nach freiem Ammon verschwunden war.

Um etwaige saure Reaction zu erkennen, waren zwei Tropfen Methylorangelösung zugesetzt worden. Es wurde gefunden:

Thonerdephosphat	0,2478 *g*
Phosphorsäure in Lösung	0,0256 *g*.

Der Versuch wurde wiederholt mit folgenden Ergebnissen:

Thonerdephosphat	0,2421 *g*.

Die procentische Zusammensetzung war:

Phosphorsäure	51,09
Thonerde	50,24
	101,33

Während es daher gelingt, bei Einhaltung obiger Vorsichtsmaassregeln (Versuch II) phosphorsaure Thonerde quantitativ und von der Formel $AlPO_4$ durch Acetat abzuscheiden, ist dies bei der Fällung mit Ammon nicht gelungen, in Folge einer theilweisen Zersetzung des Salzes. Indessen bezieht sich das Deficit nur auf die Phosphorsäure, wenn man den Eintritt saurer Reaction vermeidet[1]), und man kann daher (nach Stutzer) die Thonerde als solche, nach Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure, sehr wohl bestimmen. Indess sind die Operationen ziemlich zeitraubend. Es soll daher im Folgenden eine Modification der Acetatmethode beschrieben werden, wie sie hier in Folge obiger Untersuchungen seit einiger Zeit ausgeführt wird.

Die Lehrbücher schreiben vor, dass eine Phosphatlösung, die auf Thonerde und Eisenoxyd geprüft werden soll, mit Ammon bis zur Fällung der Phosphate zu versetzen und dass das Kalkphosphat durch Zusatz von Essigsäure wieder zu lösen sei, ein Verfahren, dessen Unzulänglichkeit schon seit lange erkannt ist. Erstens löst sich der phosphorsaure Kalk nur schwer in Essigsäure, ausser wenn ein grosser Ueberschuss vorhanden ist, und zweitens geht in diesem Falle etwas Thonerde in Lösung. Man kann diese Fehlerquelle sehr gut vermeiden, wenn man der Phosphatlösung, die allerdings kein freies Chlor enthalten darf, einige Tropfen Methylorangelösung zusetzt und nun Ammon zufügt, bis die Flüssigkeit eben noch sauer reagirt. Einige Cubikcenti-

[1]) D. h. wenn man in genau neutraler Flüssigkeit fällt. Der geringste Ueberschuss von Ammon verursacht Verluste.

meter Natrium- oder besser Ammoniumacetatlösung bringen dann die gelbe Färbung der Flüssigkeit und mit dieser bei Erwärmen auf 70° C. die vollständige Fällung des Eisenoxyd- und Thonerdephosphates herbei. Eine Fällung der Kalksalze wird hierbei ganz vermieden. Es wird nur mechanisch eine kleine Quantität derselben von dem Niederschlage festgehalten und es empfiehlt sich, den letzteren nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung, wie oben, unter Zusatz von etwas Natriumphosphat zu wiederholen. Enthält die ursprüngliche Lösung freies Chlor, so versetzt man, vor Zusatz des Indicators, mit Ammon in ganz geringem Ueberschuss, setzt dann den Indicator zu und gerade genug verdünnte Salzsäure, um die Flüssigkeit wieder zu klären. Auf diese Weise wird der Farbstoff nur sehr langsam zersetzt und man kann, ehe dies geschehen, Ammoniumacetat in ausreichender Menge zufügen.

Die Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde werden nunmehr auf dem Saugfilter mit Wasser von nicht über 70° C. gründlich ausgewaschen und, wie üblich, geglüht und gewogen.

Falls man nicht so stark erhitzt, dass das Eisenoxydphosphat am Tiegel fest schmilzt, kann man die beiden Oxyde, wie folgt, bequem trennen. Nach dem Wägen der Phosphate bedeckt man sie im Tiegel mit reinem kohlensaurem Natron und schmilzt 10 Minuten im Gebläsefeuer. Nach dem Erkalten wird in Wasser erweicht, das gebildete Natriumaluminat und -Phosphat vom Eisenoxyd heiss abfiltrirt[1]) und letzteres, wie üblich, durch Wiederfällung mit Ammon von dem anhaftenden Alkali befreit. Im Filtrat kann die Thonerde als Phosphat nach der Acetatmethode wieder abgeschieden werden; indessen ist dies in der Regel nicht nöthig, da es genügt, das Gewicht der gemengten Phosphate und des Eisenoxydes zu kennen, um den Rest zu berechnen. Die Bestimmung der Thonerde setzt ausserdem grösste Reinheit des kohlensauren Natrons voraus, da sonst der Niederschlag der phosphorsauren Thonerde nicht rein wird.

Bestimmungen von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten lassen sich nach dieser Methode in recht kurzer Zeit ausführen und genügen an Genauigkeit allen Anforderungen der Praxis.

Wenn kein sehr grosser Ueberschuss von Natriumcarbonat angewandt wurde, so scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates vom Eisen-

---

[1]) Es muss auch mit heissem Wasser gewaschen werden.

oxyd leicht ein basisches Thonerdephosphat aus, welches der Formel $Al_3 P_2 O_7$ zu entsprechen scheint. Es ist in einer kalten, concentrirten Sodalösung im Verhältniss von etwa 2,5 % zur Soda, in einer ebensolchen heissen Lösung im Verhältniss von etwa 17 % zur Soda löslich. Es ist daher nöthig, möglichst heiss zu filtriren und zu waschen. Aus Sodalösung gefälltes basisches Thonerdephosphat bildet ein dichtes, weisses Pulver und lässt sich aus saurer Lösung mittelst essigsaurer Alkalien etwas schwieriger abscheiden wie das neutrale Salz. Wenn man eine solche Lösung, wie oben beschrieben, behandelt, so erzeugt Ammoniumacetat in der Kälte keinen wahrnehmbaren Niederschlag. Erst beim Erwärmen scheidet sich eine fast durchsichtige, farblose Gallerte ab, die im Ansehen ganz frisch gefälltem Thonerdehydrat gleicht. Auf dem Filter ist sie häufig gar nicht zu sehen.

Die Bildung dieses Salzes dürfte wohl der Hauptgrund der Differenzen bei Fällung mit Ammon und anhaltendem Kochen sein und auch eine Erklärung der Verluste beim Arbeiten nach der alten Acetatmethode liefern.

Baltimore, U. S. A., 9. Febr. 1892.

Ueber die Bestimmungsmethode des Stickstoffs nach E. Boyer.

Von

Carl Arnold und **Konrad Wedemeyer.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.)

In den Compt. rend. **113**, 503 hat E. Boyer eine neue Bestimmungsmethode des als Salpetersäure vorhandenen und des gesammten Stickstoffs als Ammoniak vorgeschlagen, welche auf der Verbrennung der Substanz mit 50 Theilen eines Gemenges von 1 Theil Schwefel, 2 Theilen Calciumoxalat und 6 Theilen Natronkalk beruht. Bei Wiederholung dieser Versuche genau nach den Angaben Boyers erhielten wir folgende Resultate:

1. Kaliumnitrat. Berechnet: 13,86 % N.

0,5834 *g*	ergaben	6,6 % N.
0,2761 *g*	«	10,9 % N.
0,3663 *g*	«	6,98 % N.

2. Natriumnitrat. Berechnet: 16,47 % N.

0,4682 *g*	ergaben	11,4 % N.
0,3777 *g*	«	8,39 % N.

3. Silbernitrat. Berechnet: 8,23 % N.

0,2343 *g*	ergaben	1,33 % N.
0,3558 *g*	«	1,20 % N.

Zahlreiche Abänderungen der Mischungsverhältnisse des oben erwähnten Gemenges, Zusatz von Zucker, Natriumthiosulfat etc. ergaben keine besseren Resultate, so dass wir Versuche mit anderen Stickstoffverbindungen unterliessen und die Methode, ebenso wie die Ruffle'sche und Tamm-Guyard'sche Methode, zum vorgeschlagenen Zwecke als unbrauchbar erklären müssen.

Eine leicht ausführbare Methode der Stickstoffbestimmung in Nitraten.

Von

Carl Arnold und **Konrad Wedemeyer.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.)

Vor einigen Jahren hat Carl Arnold[1]) eine neue Stickstoffbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit beschrieben, nachdem von ihm die Unbrauchbarkeit der Tamm-Guyard'schen und Ruffle'schen Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode für Nitrate etc. schon früher nachgewiesen worden war. Die von Arnold (l. c.) beschriebene Methode hat eine allgemeinere Anwendung nicht gefunden, jedenfalls in Folge der vielfachen Vorsichtsmaassregeln, welche dieselbe erfordert. Nachdem sich bei der von uns neuerdings geprüften, von E. Boyer vorgeschlagenen Methode der Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten ebenfalls deren Unbrauchbarkeit herausgestellt hatte, versuchten wir im Anschlusse an diese Versuche, eine weitere Modification der Arnold'schen Methode zu finden, welche eine rasche Ausführung der Bestimmung des Stickstoffs in Fällen, wo die Will-Varrentrapp'sche Methode nicht anwendbar ist, im Verbrennungsrohre zulässt. Zu den nachstehenden Versuchen wurden, sofern keine besondere Angabe gemacht ist, stets Verbrennungsröhren

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 450.

von 10—12 *mm* lichtem Durchmesser und 45 *cm* Länge benutzt. Zum Auffangen des entwickelten Ammoniaks diente $^1/_4$-Normalsalzsäure, zum Zurücktitriren $^1/_4$-Normalammoniak, als Indicator Fluoresceïn, respective Lakmoid, auf welche die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff keinen Einfluss ausübt.

I. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Natriumformiat und Magnesiumpulver.

Es wurde bei Kaliumnitrat, Silbernitrat, Strychninnitrat stets bloss ein Drittel bis ein Viertel des berechneten Stickstoffs als Ammoniak gefunden.

II. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natriumformiat und Natronkalk, sowie mit Natriumoxalat und Natronkalk.

Die Resultate waren wie bei I.

III. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Natriumformiat, Natriumthiosulfat und Natriumoxalat.

Es wurde bei Kaliumnitrat, Baryumnitrat, Silbernitrat, Strychninnitrat und bei Nitrokörpern stets 1—2 % weniger Stickstoff gefunden, als der berechneten Menge entsprach.

IV. Versuche mit wechselnden Gemengen von Natronkalk, Natriumformiat und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat.

Während bei allen vorhergehenden Versuchen, sowie bei der vorerwähnten Arnold'schen Methode, stets wasserfreies Natriumthiosulfat Verwendung fand, benutzten wir bei den nachstehenden Versuchen ein Gemenge von wasserfreiem und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat, und zwar, nachdem die richtigen Mischungsverhältnisse gefunden waren, mit vorzüglichem Erfolge, wie aus den nachstehenden Belegen ersichtlich ist. Am günstigsten erwies sich ein Gemenge von gleichen Theilen Natriumformiat, Natronkalk und krystallwasserhaltigem Natriumthiosulfat mit 2 Theilen entwässertem Natriumthiosulfat. Die Verbrennungsröhren waren 45 *cm* lang und hinten auf 5 *cm* Länge mit einem Gemisch von 1 Theil Natriumformiat mit 9 Theilen Natronkalk beschickt, hierauf folgte die 25—28 *cm* lange Schicht des erst erwähnten Gemenges mit der zu untersuchenden Substanz und dann wieder eine 10 *cm* lange Schicht von Natronkalk und Natriumformiat. Sämmtliche Mischungen sind grob gepulvert und werden durch Aufklopfen der Röhre so eingefüllt, dass sie dieselbe vollkommen ohne Canal füllen. Das Gemenge von

Natronkalk und Natriumformiat hinterlässt nach dem Glühen eine poröse, die Röhre vollkommen ausfüllende Masse.

Nach dem Einlegen der Röhre in den Verbrennungsofen kann man sehr rasch die vorgelegte Schicht erhitzen und ohne jede Vorsichtsmaassregel die Verbrennung vornehmen. Man hat nur zu sorgen, dass die Gasentwickelung nicht zu stürmisch ist, sowie dass die zum Auffangen des gebildeten Ammoniaks vorgelegte Säure durch Einstellen des dieselbe enthaltenden Gefässes in kaltes Wasser gut abgekühlt wird. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die hinteren 5 *cm* und treibt so durch den sich entwickelnden Wasserstoff den Rest des Ammoniaks aus, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass das Erhitzen der ganzen Röhre erst dann unterbrochen werden darf, wenn kein Wassertropfen mehr überdestillirt. Die Verbrennung ist in 25—30 Minuten vollendet, fast eben so lange dauert es aber, bis der letzte Wassertropfen übergegangen ist. Das Destillat ist nur in seltenen Fällen etwas milchig getrübt; bei Versuchen, die vorgelegte Natronkalkformiatmischung durch Kupferblech, Bimsstein etc. zu ersetzen, wurde die directe Titrirung durch die grossen Mengen übersublimirten Schwefels unmöglich.

1. Strychninnitrat. Berechnet: 10,58 % N.
   0,6981 *g* ergaben 0,07316 *g* N = 10,50 %
   0,2751 *g* « 0,02915 *g* N = 10,60 %
   0,6086 *g* « 0,06405 *g* N = 10,52 %
2. Kaliumnitrat. Berechnet: 13,86 % N.
   0,6150 *g* ergaben 0,08505 *g* N = 13,83 % N.
   0,4297 *g* « 0,05898 *g* N = 13,75 % N.
3. Natriumnitrat. Berechnet: 16,47 % N.
   0,2575 *g* ergaben 0,04255 *g* N = 16,47 %
4. Baryumnitrat. Berechnet: 10,73 % N.
   0,4820 *g* ergaben 0,05163 *g* N = 10,71 %
5. Bleinitrat. Berechnet: 8,45 % N.
   0,6263 *g* ergaben 0,0532 *g* N = 8,48 %
6. Mercuronitrat. Berechnet: 5 % N.
   0,9503 *g* ergaben 0,04777 *g* N = 5,04 %
7. Ammoniumnitrat. Berechnet: 35 % N.
   0,3427 *g* ergaben 0,12005 *g* N = 35,02 %
8. Silbernitrat. Berechnet: 8,23 % N.
   0,720 *g* ergaben 0,05863 *g* N = 8,15 %

Wie aus den vorstehenden Versuchen zu ersehen ist, eignet sich die Methode zur Bestimmnng von Nitraten in organischen und anorganischen Verbindungen. Nicht geeignet ist sie jedoch, im Gegensatze zu der früher von Arnold beschriebenen Methode, zur Analyse von Nitroverbindungen, Nitriten, sowie den Nitraten des Pyridins und Chinolins.

1. Silbernitrit. Berechnet: 9,09 % N.

0,5500 *g* ergaben 0,4515 *g* N = 8,2 %
0,2321 *g* « 0,0186 *g* N = 8,0 %

2. Pyridin- und Chinolinnitrat.

Es konnte der Endpunkt durch Titriren nicht festgestellt werden, was nachweislich von unzersetzt überdestillirtem Pyridin und Chinolin herrührte.

3. Metadinitrobenzol. Berechnet: 16,66 % N.

0,4604 *g* ergaben 0,0637 *g* N = 14 % N.
0,5604 *g* « 0,0877 *g* N = 15,7 % N.

Ueber die Wirkung des Eisen-Kupfer-Paares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lösung.

Von

Karl Ulsch.

(Chemisches Laboratorium der k. landwirthschaftlichen Centralschule Weihenstephan.)

Vor einiger Zeit habe ich für die Bestimmung der Salpetersäure eine gasvolumetrische Methode angegeben [1], welche auf dem von Fr. Schulze zuerst verwertheten und verallgemeinerten Princip des Wasserstoffdeficits [2], ferner auf der von mir gemachten Wahrnehmung [3] beruht, dass beim Erwärmen einer Nitratlösung mit Schwefelsäure und Eisenpulver auf Siedetemperatur alle Salpetersäure ausserordentlich rasch und vollständig zu Ammoniak reducirt werden kann.

Es wurde für dieses gasvolumetrische Verfahren verkupfertes Eisen in Anwendung gebracht, wie es beim Uebergiessen von überschüssigem Eisenpulver mit Kupfervitriollösung erhalten wird, um die nach dem

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 175.
2) Diese Zeitschrift **2**, 305.
3) Chem. Centralbl. 1890, II, 926.

Reinheitsgrade des Eisens mehr oder weniger lebhafte Wasserstoffentwickelung zu regeln und bestimmter zum Abschluss zu bringen.

Obwohl schon bei Angabe dieser früheren Versuche die Vermuthung ausgesprochen worden war, dass die Wasserstoffentwickelung durch das Metallgemisch eine vorwiegend elektrolytische sei, so wurde doch auch hier das Erwärmen der schwefelsauren Nitratlösung für wesentlich erachtet, nachdem durch besondere Versuche festgestellt worden war, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reduction der Salpetersäure durch Eisenpulver und verdünnte Schwefelsäure erst nach mehreren Stunden vollständig erfolgt.

Bei einer Wiederaufnahme dieser Versuche habe ich aber die Beobachtung gemacht, dass der Reductionsprocess durch die Gegenwart des metallischen Kupfers in hohem Grade begünstigt und unter zweckmässigen Versuchsbedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur in sehr kurzer Zeit zu Ende geführt wird. Diese zweifellos elektrolytische Wirkung des Eisenkupferpaares wird ganz besonders auffallend durch die folgenden, direct vergleichenden Versuche, welche nach dem in meiner früheren Abhandlung angegebenen Verfahren [1]) und mit dem daselbst beschriebenen Apparat unter Anwendung geringfügiger, nur in einzelnen Fällen besonders anzugebender Modificationen ausgeführt worden sind.

Zur Verwendung gelangte ein Eisenpulver, welches schon für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure eine lebhafte, beim fortgesetzten Schütteln des Zersetzungskölbchens rasch und scharf erkennbar zum Stillstand kommende Wasserstoffentwickelung hervorrief.

20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure entwickelten mit diesem Eisen in der Kälte und bei Abwesenheit von Kupfer 22,02 *cc* Wasserstoff [2]) (Mittel aus zwei Bestimmungen).

20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, 10 *mg* KNO_3 enthaltend (berechnetes Wasserstoffdeficit 11,06 *cc*), ergaben unter gleichen Bedingungen in einer Doppelbestimmung:

Wasserstoff *cc*	Deficit *cc*	KNO_3 *mg*
15,35	6,67	6,03
14,38	7,64	6,91

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 185 u. 190.

[2]) Alle Gasvolumina sind auf 0°, 760 *mm* und Trockenheit reducirt.

Eine Wiederholung dieses Versuches, wobei aber zwei Minuten im Wasserbad von 60° erwärmt wurde, ergab:

Wasserstoff *cc*	Deficit *cc*	KNO_3 *mg*
12,73	9,29	8,40
11,70	10,32	9,33

Demnach bleibt die Wirkung des Eisens bei Abwesenheit von Kupfer auch in der Wärme unvollkommen.

Ganz andere Resultate erhielt man bei Versuchen mit dem Eisenkupferpaar, welche in folgender Weise angestellt wurden.

Das Zersetzungskölbchen wurde mit 3 *g* Eisenpulver beschickt und mit dem Azotometer verbunden. Um die Luft aus dem Kölbchen durch Wasserstoff zu verdrängen und gleichzeitig einen Kupferniederschlag zu erzeugen, wurden durch den Hahntrichter circa 10 *cc* einer Flüssigkeit eingelassen, welche durch Auflösen von 100 *g* Kupfervitriol und 30 *cc* concentrirter Schwefelsäure zu 1 *l* hergestellt war. Nach kräftigem Durchschütteln des Kölbchens wurden noch etwa 2 *cc* derselben Lösung in's Kölbchen gebracht, worauf man die Flüssigkeitsreste im Hahntrichter mit einigen Cubikcentimetern der zu prüfenden Lösung in's Kölbchen spülte und das bei erneutem Durchschütteln entwickelte Gas in das bisher mit Wasser gefüllte Messrohr treten liess. Nach dieser Vorbereitung erfolgte die Entleerung des Kölbchens und die weitere Versuchsanstellung, wie früher beschrieben, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde. Sofort nach dem Einlassen der Probelösung wurde also der Inhalt des Kölbchens bis zum Aufhören der Gasentwickelung kräftig durchgeschüttelt. Durch die Entbehrlichkeit des Warmwasserbades und des einen der beiden grösseren Wasserbäder vereinfacht sich der nöthige Apparat entsprechend.

Die ausserordentliche Schnelligkeit dieses Verfahrens ermöglichte leicht die Ausführung einer grösseren Zahl von Beleganalysen, deren Ergebnisse in den nachstehenden drei Tabellen zusammengestellt sind.

Der Materialverbrauch ist minimal. Die 20 Bestimmungen der I. und II. Reihe, ferner die 20 Bestimmungen der III. Reihe sind mit je einer Beschickung des Kölbchens mit 3 *g* Eisen ausgeführt worden.

Das aus 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure entwickelte Wasserstoffvolum ergab sich aus einer grösseren Zahl von gut übereinstimmenden Versuchen im Mittel zu 21,93 *cc*.

I. Angewendet 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, 5 *mg* KNO_3 enthaltend. Berechnetes Deficit 5,53 *cc*:

Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
16,38	5,55	5,02
16,45	5,48	4,95
16,45	5,48	4,95
16,38	5,55	5,02
16.42	5,51	4,98
16,42	5,51	4,98
16,45	5,48	4,95
16,45	5,48	4,95
16,45	5,48	4,95
16,42	5,51	4,98

II. Angewendet 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, 10 *mg* KNO_3 enthaltend. Berechnetes Deficit 11,06 *cc*:

Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
10,75	11,18	10,11
10,70	11,23	10.15
10,75	11,18	10,11
10,75	11,18	10,11
10,79	11,14	10,07
10,83	11,10	10,04
10,79	11,14	10,07
10,79	11,14	10,07
10,79	11,14	10,07
10,79	11,14	10,07

III. Angewendet 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, 15 *mg* KNO_3 enthaltend. Berechnetes Deficit 16,59 *cc*:

Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
5,25	16,68	15,08	5,29	16,64	15,05
5,25	16,68	15,08	5,33	16,60	15,01
5,29	16,64	15,05	5,33	16,60	15,01
5,25	16,68	15,08	5,29	16,64	15,05
5,29	16,64	15,05	5,33	16,60	15,01
5,29	16,64	15,05	5,33	16,60	15,01
5,29	16,64	15,05	5,33	16,60	15,01
5,33	16,60	15,01	5,33	16,60	15,01
5,29	16,64	15,05	5,33	16,60	15,01
5,33	16,60	15,01	5,33	16,60	15,01

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das Eisenkupferpaar bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte eine ausserordentlich kräftige reducirende Wirkung äussert. Da also die Erwärmung der Probeflüssigkeit völlig umgangen werden kann, so schien die Möglichkeit geboten, dass sich so auch salpetrige Säure vollkommen in Ammoniak würde überführen lassen. Diese Aussicht gestaltet sich ferner noch durch den Umstand günstig, dass ein Verlust des bei der Zersetzung der salpetrigen Säure auftretenden Stickoxyds durch die absorbirende Wirkung der Eisenoxydulsalzlösung vermieden werden kann, wobei es allerdings vorerst noch fraglich bleibt, ob das gelöste Stickoxyd weiterhin zu Ammoniak reducirt wird.

Bei der Anwendung der Methode in der Wasseranalyse war die Entscheidung dieser Frage nicht abzuweisen, da sich ja in Brunnenwassern neben Nitraten hier und da beachtenswerthe Mengen von salpetrigsauren Salzen finden.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche zeigten nun thatsächlich, dass salpetrige Säure in schwefelsaurer Lösung durch das Eisenkupferpaar mit der grössten Leichtigkeit und ohne Verlust in Ammoniak übergeführt werden kann. Um die Vollständigkeit der Ueberführung zu erkennen, wurde auch hier das gasvolumetrische Verfahren genau in der vorhin beschriebenen Weise angewendet.

Unter der Voraussetzung, dass die schwefelsaure Lösung eines Alkalinitrits zur Analyse vorliege, berechnet sich das Deficit aus folgenden Formelgleichungen:

$$2\,KNO_2 + H_2SO_4 = 2\,HNO_2 + K_2SO_4$$
$$2\,HNO_2 + H_{12} = 2\,NH_3 + 4\,H_2O$$
$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Demnach beträgt das Wasserstoffdeficit für ein Molecül Nitrit 8 Atome Wasserstoff.

Zu den Versuchen diente $^1/_{100}$-Normal-Natriumnitritlösung, erhalten durch Auflösen von 1,54 *g* reinem Silbernitrit in heissem Wasser, Fällen der Lösung mit 10 *cc* Normal-Kochsalzlösung und Auffüllen der Flüssigkeit zum Liter. Das einem Cubikcentimeter dieser Lösung entsprechende Wasserstoffdeficit beträgt 0,8937 *cc*.

20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure entwickelten mit dem verwendeten Eisen 22,04 *cc* Wasserstoff (Mittel aus mehreren Versuchen).

I. 25 *cc* $^1/_{100}$-Normalnitritlösung und 10 *cc* Normalschwefelsäure wurden zu 100 *cc* aufgefüllt; zu jeder Bestimmung dienten 20 *cc* dieser Probelösung. Berechnetes Deficit 4,47 *cc*:

Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden % der ganzen Menge
17,66	4,38	98,0
17,62	4,42	98,9
17,57	4,47	100,0
17,61	4,43	99,1

II. Mit der doppelten Menge Nitritlösung. Berechnetes Deficit 8,94 *cc*:

Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden % der ganzen Menge
13,16	8,88	99,3
13,12	8,92	99,8
13,08	8,96	100,2
13,12	8,92	99,8

III. Mit der dreifachen Menge Nitritlösung. Berechnetes Deficit 13,41 *cc*:

Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden % der ganzen Menge
8,67	13,37	99,7
8,67	13,37	99,7
8,67	13,37	99,7
8,63	13,41	100,0

Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Ueberführung der salpetrigen Säure in Ammoniak vollständig wird, obwohl der Reduction eine Zersetzung der salpetrigen Säure unter Auftreten von Stickoxyd vorausgeht; dies zeigt sich besonders auffallend, wenn nach der Ausscheidung des metallischen Kupfers zu Beginn einer Versuchsreihe sich Reste stärkerer Ferrosulfatlösung im Kölbchen befinden. Beim Einfliessen der schwefelsauren Nitritlösung tritt dann sogleich die bekannte Dunkelfärbung der Eisensalzlösung ein. Mit dem Eintritt der Wasserstoffentwickelung aber schwindet diese Färbung allmählich vollkommen. Demnach muss angenommen werden, dass auch das von einer Ferrosulfatlösung absorbirte Stickoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure durch die Wirkung des Eisenkupferpaares vollständig zu Ammoniak reducirbar ist.

In meiner früheren Arbeit über den vorliegenden Gegenstand war bereits der Nachweis geführt worden, dass die Reduction der Salpetersäure nicht vollkommen gelingt, wenn man Chlorwasserstoffsäure statt Schwefelsäure anwendet; aus diesem Grunde lag die Befürchtung nahe, dass auch grössere Mengen von Chloriden in Folge des theilweisen oder gänzlichen Ersatzes der Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure eine nachtheilige Wirkung ausüben würden. Es wurden daher zur genaueren Ermittelung des Einflusses verschieden grosser Mengen von Chlormetall nach der zuletzt gegebenen Vorschrift folgende Versuche ausgeführt.

Normalschwefelsäure wurde mit wechselnden Mengen einer Normal-Kochsalzlösung versetzt; nach Zusatz einer bestimmten Menge Kaliumnitratlösung von bekanntem Gehalt wurde dann, wie gewöhnlich, zum 10fachen Volum der verwendeten Normalschwefelsäure aufgefüllt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Columne gibt an, wie viel Procent der gesammten Schwefelsäure-

menge durch Chlorwasserstoffsäure ersetzt zu denken sind. 20 *cc* jeder Probelösung enthielten 5 *mg* KNO_3. Beispielsweise wurden also zur Herstellung der Probeflüssigkeit für den fünften Versuch 10 *cc* Normal-Schwefelsäure mit 2 *cc* Normal-Kochsalzlösung vermischt und nach Zusatz von 10 *cc* Nitratlösung (25 *mg* KNO_3 enthaltend) auf 100 *cc* verdünnt. Berechnetes Wasserstoffdeficit 5,53 *cc*. Das aus 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure entwickelte Wasserstoffvolum beträgt 21,93 *cc*.

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
4	16,32	5,61	5,07
6	16,36	5,57	5,04
8	16,47	5,46	4,94
10	16,42	5,51	4,98
20	16,62	5,31	4,80
30	16,91	5,02	4,54
40	17,05	4,88	4,41
50	17,18	4,75	4,29

Aus diesen Versuchen ergibt sich deutlich, dass zwar die Gegenwart kleiner Mengen von Chlormetall ohne merklichen Einfluss auf das Resultat ist, dass aber einigermaassen beträchtliche Quantitäten sehr ungünstig auf den Reductionsprocess einwirken, selbst wenn — wie im vorliegenden Falle — die Salpetersäuremenge verhältnissmässig gering ist.

Bei der Bestimmung grösserer Mengen Salpetersäure zeigen sich aber schon kleine Mengen des Chlormetalls höchst störend, so auch in den folgenden 3 Analysen, welche wie die vorhergehenden ausgeführt worden sind; 20 *cc* Probelösung enthielten aber 15 *mg* KNO_3. Berechnetes Deficit 16,59.

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
5	6,04	15,89	14,37
10	7,92	14,01	12,67
15	9,27	12,66	11,45

Es war nun weiter von Interesse, festzustellen, ob auch die Bestimmung der salpetrigen Säure durch die Anwesenheit von Chloriden

benachtheiligt werde. Es wurden daher diesbezügliche Versuche unter Verwendung kochsalzhaltiger Probelösungen angestellt. Der Kochsalzgehalt ergibt sich wie vorhin aus der ersten Columne der folgenden Tabelle. 100 *cc* der Probeflüssigkeiten enthielten 50 *cc* $^1/_{100}$-Normalnitritlösung. Berechnetes Deficit 8,94 *cc*. 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure entwickelten 22,04 *cc* Wasserstoff.

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden % der ganzen Menge
25	13,03	9,01	100,8
50	13,03	9,01	100,8
100	13,08	8,96	100,2

Die Reduction der salpetrigen Säure verläuft also selbst bei Gegenwart sehr beträchtlicher Mengen von Chlormetall vollkommen. Diese im Gegensatz zu der schwierigeren Reducirbarkeit der salpetersauren Salze so leicht erfolgende Umsetzung der Nitrite hat offenbar ihren Grund in der grossen Zersetzlichkeit der salpetrigen Säure und in der Leichtigkeit, mit welcher sie aus ihren Salzen auch durch Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird.

Die in den beiden vorletzten Tabellen zusammengestellten Ergebnisse sind für die Wasseranalyse von der grössten Bedeutung, weil gerade hier die Bestimmung der Salpetersäure häufig bei Gegenwart bedeutender Mengen von Chlormetall auszuführen ist. Bewirkt man die Reduction in der Wärme, so erhält man zwar günstigere Resultate, aber der Einfluss der Chlormetalle wird nicht in dem Maasse abgeschwächt, wie es für die völlige Sicherheit des Erfolges wünschenswerth wäre. Hiermit ergibt sich ein bedeutendes Hinderniss für die Anwendung der Methode in der Wasseruntersuchung, zumal da die Beseitigung grosser Mengen Chlormetall in genügend rascher und einfacher Art nicht möglich ist. Die Anwendung von Silbersulfat[1]) für diesen Zweck ist schon wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes sehr misslich.

Es ist mir gelungen, das Verfahren in sehr einfacher Weise derart zu modificiren, dass dasselbe auch bei Gegenwart von sehr viel Chlormetall anwendbar bleibt.

---

[1]) Tiemann-Gärtner, Untersuchung des Wassers, III. Aufl., S. 182.

Diese Modification gründet sich auf die von mir früher gemachte Erfahrung[1]), dass die bei der Reduction der Salpetersäure entstehende Eisenoxydulsalzlösung weiterhin günstig auf den Process einwirkt. Es liess sich daher vermuthen, dass auch die Wirkung des Eisenkupferpaares durch einen stärkeren Gehalt der Lösung an Ferrosulfat in der Wärme bis zum Verschwinden des nachtheiligen Einflusses vorhandener Chlormetalle gesteigert werden könne.

Zur Bildung einer grösseren Menge Eisenoxydulsalz wurden deshalb die Probelösungen noch mit einer bestimmten Menge von Kupfersulfat versetzt, so dass deren Einwirkung auf das Eisenpulver von der Bildung einer entsprechenden Menge Ferrosulfat und der Ausscheidung des nöthigen metallischen Kupfers begleitet war.

Durch besondere Versuche war nun aber festzustellen, ob diese bei jeder einzelnen Bestimmung stattfindende Kupferausscheidung nicht von störendem Einfluss hinsichtlich der Gleichmässigkeit der entwickelten Wasserstoffvolumina sei. Dabei ergab sich zunächst, dass bei der Fällung des Kupfers aus säurefreien, verdünnten (1 bis 2,5 procentigen) Kupfervitriollösungen durch Eisenpulver in der Kälte weder Gasentwickelung, noch irgend eine erhebliche Volumänderung eintritt. Wird die Fällung unter ganz gleichen Verhältnissen, aber in der Wärme vorgenommen, so findet allerdings eine sehr merkliche Wasserstoffentwickelung statt. So erhielt man nach dem Erwärmen von 20 *cc* einprocentiger säurefreier Kupfervitriollösung mit Eisenpulver während 2 Minuten bei 60° beim Durchschütteln in einem Falle 0,30 *cc*, im anderen 0,20 *cc* Gas. Die eingetretene Wasserzersetzung gab sich überdies durch Gelbfärbung der Flüssigkeit, dann durch Ausscheidung eines schmutziggrünen Niederschlages von Eisenoxyduloxydhydrat zu erkennen. Findet jedoch die Ausscheidung des Kupfers durch Eisenpulver in der Wärme aus einer sauren Kupfervitriollösung statt, so ist die entwickelte Wasserstoffmenge doch nur die dem Säuregehalt der Kupfersulfatlösung entsprechende. Es ist also bezüglich der zu erwartenden Wasserstoffmenge gleichgültig, ob reine Säure oder kupfersulfathaltige Säure auf das Eisenpulver einwirkt. So betrugen die in zwei Versuchen in der Wärme aus 20 *cc* reiner $^{1}/_{10}$-Normalschwefelsäure entwickelten Gasvolumina:

22,15 *cc*
22,15 «

1) Diese Zeitschrift **30**, 181.

Unter ganz gleichen Bedingungen entwickelten 20 *cc* $^{1}/_{10}$-Normalschwefelsäure, welche je 0,2 *g* Kupfervitriol gelöst enthielten:

22,15 *cc* Wasserstoff
22,15 « «

Auf Grund dieser und noch weiterer zahlreicher Vorversuche wurde für die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart grosser Mengen von Chlormetall folgendes Verfahren ausgearbeitet.

In das Zersetzungskölbchen, welches bereits 3 *g* Eisen enthält, lässt man durch den Hahntrichter etwa 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (30 *cc* concentrirter Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser) einfliessen, schüttelt gut durch, stellt die Verbindung mit dem Gasmessrohr her, lässt noch circa 2 *cc* derselben Säure ein und spült sofort, ohne zu schütteln, die Säurereste zweimal mit je etwa 5 *cc* der Probelösung in das Kölbchen. Letzteres setzt man nun, ohne zu schütteln, in ein Wasserbad von 60 ^{0} ein und erwärmt 2 Minuten lang. Jetzt erst schüttelt man weitere 2 Minuten gut durch. Die Entleernng und Abkühlung des Kölbchens erfolgt wie gewöhnlich, worauf letzteres für die eigentliche Versuchsanstellung bereit ist.

Die zur Verwendung kommenden Probelösungen enthielten in 100 *cc* 1 *g* Kupfervitriol (10 *cc* einer Kupfervitriollösung mit 100 *g* im Liter).

Das aus 20 *cc* $^{1}/_{10}$-Normalschwefelsäure von dem angegebenen Kupfergehalt nach dem beschriebenen Verfahren entwickelte Wasserstoffvolum betrug im Mittel aus 12 gut übereinstimmenden Versuchen 22,06 *cc*.

In den folgenden drei Versuchsreihen ist in dieser Weise die Bestimmung steigender Salpetersäuremengen bei Abwesenheit, sowie bei Gegenwart grösserer, wechselnder Mengen von Chlormetall ausgeführt worden. Auch hier gibt die erste Columne an, wie viel Procent der ganzen Schwefelsäuremenge durch Chlorwasserstoff ersetzt sind.

I. 5 *mg* KNO_3. Berechnetes Deficit 5,53 *cc*:

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
0	16,49	5,57	5,04
50	16,52	5,54	5,01
100	16,61	5,45	4,93

II. 10 *mg* KNO_3. Berechnetes Deficit 11,06 *cc*:

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
0	11,03	11,03	9,97
25	10,94	11,12	10,05
50	11,16	10,90	9,86

III. 15 *mg* KNO_3. Berechnetes Deficit 16,59 *cc*:

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*	Gefunden KNO_3 *mg*
0	5,51	16,55	14,96
10	5,51	16,55	14,96
20	5,70	16,36	14,79

Thatsächlich wird also durch die zuletzt angegebene Modification die grösste Schwierigkeit, welche sich der Anwendung der Methode in der Wasseranalyse entgegenstellt, beseitigt.

Immerhin bleibt noch ein Bedenken für den Fall, dass bei der Analyse Nitrate und Nitrite gleichzeitig gegenwärtig sind. Es wird natürlich nicht möglich sein, mit der gasvolumetrischen Methode eine getrennte Bestimmung beider auszuführen; die Untersuchung wird sich vielmehr auf die Ermittelung des vereinigten Wasserstoffdeficits durch vollständige Reduction der gesammten Salpetersäure und salpetrigen Säure zu beschränken haben. Dies bietet bei Abwesenheit von Chlormetallen keine Schwierigkeit, weil dann die Reduction in der Kälte erfolgen kann. Sind jedoch, wie oft in der Wasseranalyse, Chlormetalle in erheblicher Menge zugegen, so muss zur völligen Reduction der Nitrate Erwärmung angewendet werden; dann aber ist ein Verlust an salpetriger Säure kaum zu vermeiden und die Sachlage gestaltet sich hiermit augenscheinlich sehr ungünstig.

Aber auch in diesem Falle gelingt es leicht, durch eine Combination beider Modificationen sowohl die Nitrite, als auch die Nitrate vollständig zu reduciren. Man bedient sich der zuletzt angegebenen Vorschrift mit der unbedeutenden Abänderung, dass man den Kölbcheninhalt, ohne zu erwärmen, gerade bis zur Entfärbung durchschüttelt und dann erst das Kölbchen in das Warmwasserbad einsetzt; im Uebrigen

verfährt man genau, wie zuletzt beschrieben. Es wurden so die in den folgenden 3 kleinen Tabellen zusammengestellten Resultate erhalten.

Wasserstoff aus 20 *cc* $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure: 22,06 *cc*.

I. 20 *cc* Probelösung enthalten 10 *mg* KNO_3 und 5 *cc* $^1/_{100}$-Normalnitritlösung. Berechnetes Wasserstoffdeficit: 11,06 + 4,47 = 15,53 *cc*:

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*
0	6,50	15,56
0	6,50	15,56

II. 20 *cc* Probelösung enthalten 5 *mg* KNO_3 und 5 *cc* $^1/_{100}$-Normalnitritlösung. Berechnetes Deficit: 5,53 + 4,47 = 10,00 *cc*:

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*
25	12,09	9,97
25	12,09	9,97

III. 20 *cc* Probelösung enthalten 10 *mg* KNO_3 und 2,5 *cc* $^1/_{100}$-Normalnitritlösung. Berechnetes Deficit: 11,06 + 2,23 = 13,29 *cc*:

2 HCl statt H_2SO_4 %	Entwickelter Wasserstoff *cc*	Gefundenes Deficit *cc*
10	8,99	13,07
10	8,95	13,11

Sollen Salpetersäure und salpetrige Säure einzeln bestimmt werden, so ist jedenfalls die Menge der salpetrigen Säure nach einer der bekannten Methoden direct zu ermitteln, worauf das auf salpetrige Säure entfallende berechnete Deficit von dem nach der zuletzt beschriebenen Methode gefundenen Gesammtdeficit in Abzug zu bringen ist; aus dem Restdeficit berechnet sich dann die Menge der Salpetersäure.

Nach Aufklärung der in dieser Arbeit behandelten Fragen boten sich der Anwendung der Methode in der Wasseranalyse keine besonderen Schwierigkeiten mehr. Meine ferneren Untersuchungen über den letztgenannten Gegenstand sind gleichfalls zum Abschluss gelangt und ich denke über dieselben in nächster Zeit Mittheilung zu machen.

Ueber die Bestimmung des Weinsteines in Süssweinen nach der Methode von Berthelot und Fleurieu.

Von

Dr. **Edwin Ackermann.**

In einer Abhandlung, betitelt: »Muss jeder Wein Weinstein enthalten?« hat M. Petrowitsch in Zombor in dieser Zeitschrift **25**, 198 folgende Resultate einer von ihm gemachten Analyse eines reinen Ausbruch-Weines von Karlowitz veröffentlicht.

Specifisches Gewicht	1,0421.
Alkohol	14,65 Volumprocente.
Gesammtsäure, als Weinsäure berechnet	0,82 %
Extract	12,65 %
Zucker	6,76 %

Bei der Weinsteinbestimmung nach der Methode von Berthelot und Fleurieu schied sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht die geringste Spur von Weinstein ab, also, sagt Petrowitsch, enthielt der Wein diesen Bestandtheil nicht. Statt dessen schied sich auf dem Grunde des Kölbchens ein zäher, schleimiger Körper von brauner Farbe ab, dessen Natur nicht weiter untersucht wurde, von dem Petrowitsch aber annimmt, es sei zum grössten Theil ausgeschiedener Farbstoff.

Daraus glaubt er folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Der Wein enthielt keinen Weinstein.
2. Die 14,65 Volumprocente Alkohol haben bei längerer Lagerung in sehr kaltem Keller allen Weinstein ausgefällt.

Es veranlasste mich diese Mittheilung zu folgender Untersuchung. Ich machte die Analyse eines griechischen Süssweines und erhielt folgende Resultate:

Alkohol	14,8 Volumprocente.
Extract	18,4 %
Säure	0,48 %
Zucker	16,0 %

Bei der Weinsteinbestimmung schied sich auf Zusatz von Aether-Alkohol ebenfalls ein brauner, zäher Körper ab, von krystallinischer Ausscheidung von Weinstein, selbst nach mehrtägigem Stehen, keine Spur.

Diese von Petrowitsch nicht näher untersuchte Ausscheidung, von der er aber annimmt, es sei zum grössten Theil abgeschiedener

Farbstoff, gab sich schon durch ihren Geschmack auf der Zunge zu erkennen; die vorgenommenen Reactionen bewiesen unzweifelhaft, dass der Körper zum grössten Theil aus Zucker besteht. Uebrigens ist es auch ganz natürlich, dass der Zucker, wenn er in grösserer Quantität vorhanden ist, wegen seiner Unlöslichkeit im Aether-Alkoholgemisch abgeschieden werden muss. Der honigartige Niederschlag besitzt saure Reaction, und beim Trocknen auf dem Wasserbad beobachtete ich in mehreren Fällen, dass Weinstein auskrystallisirte. Der Weinstein wird also theilweise ausgefällt, bleibt aber im Zuckersyrup in Lösung.

Dass aber, obgleich sich auf Zusatz von Aether-Alkoholgemisch kein Weinstein »krystallinisch« ausscheidet, dieser Körper dennoch vorhanden sein kann, beweist noch folgender Versuch.

100 *cc* des griechischen Süssweines wurden, um den Alkohol zu entfernen, auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht und Hefe zugesetzt. Nach vollständiger Vergährung, bei günstiger Temperatur, wurde das Volumen wieder genau hergestellt und dann filtrirt. Dieser nun gänzlich vergohrene, nicht mehr süsse Wein gab auf Zusatz von Aether-Alkoholgemisch keine Spur von dieser zähen, schleimigen Masse, dagegen eine krystallinische Ausscheidung von Weinstein. Die Titration mit Alkali ergab, dass der Wein 0,8 *g* Weinstein im Liter enthielt. Durch einen Versuch mit einem grösseren Quantum Wein wurde festgestellt, dass die krystallinische Ausscheidung wirklich Weinstein war.

Dieser Wein enthielt also trotz den 14,8 Volumprocenten Alkohol noch Weinstein, und kann somit dieser Alkoholgehalt keineswegs als Grenze angesehen werden, über welche der Wein keinen Weinstein in Lösung behalten kann.

Um nun zu constatiren, ob durch die Vergährung nicht Weinstein durch die Fermente zerstört wird, stellte ich einen künstlichen Süsswein dar, dem ich einen Gehalt von 2 *g* Weinstein im Liter gab. Nachdem derselbe gänzlich vergohren war (nach den vorstehenden Angaben), wurde der Weinstein bestimmt und es wurden genau 2 *g* im Liter gefunden, die Methode ist also quantitativ.

Bei allen Süssweinen verhindert der Zucker die krystallinische Abscheidung des Weinsteins je nach seiner Quantität theilweise oder auch gänzlich. Es ist somit für dieselben die Anwendung der Methode von Berthelot und Fleurieu direct nicht möglich; es sollte den

Vorschriften dieser Methode beigefügt werden: »Süssweine muss man vor dem Fällen mit Aether-Alkoholgemisch vollständig vergähren lassen.«

Der von Petrowitsch angezogene Satz aus dem Buche von Dr. Oscar Dietzsch (»Die wichtigsten Nahrungsmittel und ihre Fälschungen,« IV. Auflage, pag. 115): »Hat sich gar kein Weinstein nach 24 Stunden abgeschieden, so ist der Wein unzweifelhaft als Kunstwein zu betrachten,« ist zwar für sehr stark gegypste Weine zutreffend, indem bei übermässig gegypsten Weinen aller Weinstein als weinsteinsaurer Kalk ausgefällt sein kann. Diese Weine werden als übermässig gegypst beanstandet, können aber nicht als Kunstwein bezeichnet werden.

Genf, Laboratoire du Bureau de Salubrité, März 1892.

Versuch eines Nachweises fremder Fette in der Butter.

Von

Dr. J. Erdélyi.

Der Nachweis fremder, in gewinnsüchtiger Absicht beigemengter Fette zur Butter ist zweifelsohne eine für den Nahrungsmittelchemiker eben so wichtige als — leider nur zu häufig — schwer in eindeutigem Sinne zu lösende Aufgabe. All' die Methoden qualitativer und quantitativer Natur, durch deren Combination es zumeist gelingen wird, Mischungen von pflanzlichen und thierischen Fetten oder Mineralölen als solche zu erkennen, lassen uns hier oft im Stich. Auch die Reichert-Meissl'sche Zahl, welche in der ersten Zeit ihrer Anwendung einen verlässlichen Anhaltspunkt in dieser Beziehung abzugeben versprach, scheint den gehegten Erwartungen nicht entsprochen zu haben, denn von dem anfänglich stipulirten Grenzwerth von 26 *cc* $^1/_{10}$-Normallauge für 5 *g* Butterfett [1]) ist man im Laufe der Jahre immer mehr ab- und zurückgewichen, so Meissl selbst auf 24 *cc*, dann Andere auf 22, 20, 18 *cc*, ja unter diesem Werthe wollen Analytiker Butterproben in der Hand gehabt haben. [2])

Unter solchen Umständen musste eine bedauerliche Unsicherheit in der Beurtheilung und andererseits geradezu eine Vorschubleistung »ratio-

---

[1]) Untersuchungen über die Verfälschungen des käuflichen Butterschmalzes von Dr. E. Meissl, Dingler's polyt. Journal **233**, 229 (1879). Vergl. auch diese Zeitschrift **18**, 68 ff.

[2]) Chemiker-Zeitung Repert. 1891, S. 195.

neller« Butterverfälschung platzgreifen, Missstände, zu deren Behebung, wie die periodische Fachlitteratur der letzten Jahre beweist, eine stattliche Reihe von Versuchen angestellt worden ist, doch wie es scheint ohne durchgreifenden Erfolg. Wenn ich nun trotzdem Veranlassung nahm, zur Lösung dieser Frage auch meinerseits beizutragen, so geschah es in der Hoffnung, dass es durch zweckentsprechende Modification einer bereits angewandten und bewährten Methode gelingen könnte, das angestrebte Ziel zu erreichen; es ist dies die zur Identitäts- und Reinheitsbestimmung des Cacaofettes benutzte Björklund'sche Probe, welche bekanntlich darauf basirt, dass reines Cacaofett in ätherischer Lösung von bestimmter Concentration, der Temperatur von 0° ausgesetzt, sich eine gewisse Zeit hindurch unverändert erhält, während durch fremde Zusätze verfälschtes sich mehr oder minder rasch trübt.

Versuche, die ich auf Grundlage dieses Principes vergangenes Jahr in Göttingen mit den verschiedensten Lösungsmitteln und deren Gemischen angestellt habe, schlugen zumeist fehl; erst als das in der mikroskopischen Technik als Lösungsmittel angewandte Xylol herangezogen wurde, gestaltete sich die Sache aussichtsvoller; obschon es in einer Anzahl von Fällen gelang, recht auffällige Unterschiede im Verhalten von Butter und Butter-Margaringemischen zu beobachten, so befriedigten mich die Resultate zu wenig, als dass eine praktische Brauchbarkeit der Methode angenommen werden konnte.

In Folge Stellungswechsels und Inanspruchnahme konnten die diesbezüglichen Versuche erst nach Jahresfrist wieder aufgenommen werden; ich wähnte mich durch Anwendung der höheren Benzolhomologen auf gutem Wege —, es handelte sich nur darum, durch Ausfindigmachen des geeigneten Lösungsmittels und der Concentration, der Methode — so weit als möglich — eine sichere Grundlage zu geben. Nach mehrfachem Probiren glaube ich im Cumol[1]), und zwar in der Concentration von 2 *cc* Fett in 6 *cc* Cumol[2]) das Gewünschte gefunden zu haben.

Auf Grund meiner Versuche glaube ich zur Annahme berechtigt zu sein, dass eine auf diese Weise bereitete Lösung von reinem Butterfett, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, sich mindestens eine Stunde hindurch unverändert klar hält. Wie aus unten stehenden An-

1) Von E. Merck, Darmstadt. Siedepunkt 165 bei 758 *mm* Bar.

2) Anfangs arbeitete ich mit Grammen, später verwendete ich im Interesse des rascheren Arbeitens Volumina.

gaben ersichtlich, wird diese Zeitdauer zumeist ganz erheblich übertroffen. In allen beobachteten Fällen nun war der Zeitunterschied der eintretenden Trübung der Butterlösung einerseits und der Lösung der Fettgemische andererseits ein so beträchtlicher, der Zustand der betreffenden Lösungen ein so augenfällig verschiedener, dass eine sichere Diagnose keinem Zweifel unterliegen konnte.

Es sei mir gestattet, an der Hand einiger Beobachtungsresultate das oben geschilderte Verhalten näher zu beleuchten, vorerst jedoch über Art und Weise der Versuchsanstellung einige Worte zu sagen. Das klar filtrirte Fett, respective Fettgemisch, wurde 24—48 Stunden hindurch an einem kühlen Ort (Eisschrank) sich selbst überlassen, dann wurden je 2 *cc* in peinlichst gereinigte, trockene Eprouvetten möglichst gleichen Calibers gebracht (ich verwandte solche mit 2 *cm* innerer Lichte), 6 *cc* Cumol zugesetzt und bei Zimmertemperatur wieder 24 Stunden stehen gelassen. Nun wurden die so vorbereiteten Eprouvetten — nebst Thermometer — zwischen klein gestossenes Eis gebracht, eine Stunde hingestellt und dann in gewissen Zeitintervallen zur Besichtigung auf einen Augenblick herausgehoben. Der Nachtheil der langen Dauer, welcher der Methode vorläufig anhaftet, wird sich vielleicht beheben lassen, weitere Versuche in dieser Richtung behalte ich mir vor. Nun einige aus meinen Notizen excerpirte Daten:

	Reichert-Meissl'sche Zahl	
Süssrahmbutter von W.	28,8	Cumollösung nach $1^1/_2$ St. ganz klar.
Gemisch dieser Butter und Margarine .	22,2	„ „ 1 Stde. schwach, nach weiteren 10 Min. ganz trüb.
„ „ „ „ Schweinefett	24,0	Cumollösung nach 1 Stunde trüb.
Sauerrahmbutter von W.	27,5	„ „ 2 Stunden klar.
„ und Margarine . . .	21,5	„ „ $1^1/_4$ St. trüb.
„ „ Schweinefett . .	22,4	„ „ „ „ „
Butterfett aus Rahm:		
süss abgerahmt.	29,8	„ „ $1^1/_2$ St. klar.
„ „ und Margarine . . .	22,4	„ „ $1^1/_4$ „ beginnende Trübung, nach weiteren 10 Min. ganz trüb.
„ „ „ Schweinefett . .	26,3	Cumollösung schon beim Herausheben, also innerhalb 1 St. trüb.
sauer abgerahmt	29,8	Cumollösung während der beobachteten 2 Stunden klar.
„ „ und Margarine. . .	22,2	Cumollösung nach $1^1/_4$ St. trüb.
„ „ „ Schweinefett . .	20,2	„ „ 1 St. trüb.

Die angeführten, sowie alle übrigen Beobachtungen wurden stets von Unbetheiligten controlirt, zum Theil habe ich Proben signiren lassen und stets mit Sicherheit das reine Butterfett von den Mischungen unterscheiden können.

Gewiss unterliegt es keinem Zweifel, dass die Ergebnisse einer immerhin kleinen Anzahl von Beobachtungen durchaus keine Gewähr für die Brauchbarkeit der Methode abgeben; wenn ich diese Versuche den Fachgenossen dennoch zur Kenntniss bringe, so ist es eben die Ueberzeugung, dass Mittel und Kräfte des Einzelnen zur raschen und sicheren Lösung dieser Frage unzureichend sind, diese vielmehr nur durch eine möglichst vielseitige Versuchsanstellung mit authentischem Materiale verschiedener Provenienz zu erhoffen ist; diese einfache, wenig Arbeit und Material erfordernde Methode scheint nach dem Vorgebrachten eines Versuches werth zu sein.

Mainz, Chemisches Untersuchungsamt für die Provinz Rheinhessen.

Ueber einen Apparat zum gleichförmigen Vermischen grösserer Mengen pulverförmiger Körper.

Von

C. Mann.

Die Herstellung eines gleichförmigen Gemenges verschiedenartiger und auf möglichst gleiches Korn gebrachter Substanzen — in grösseren Mengen — zu ein und mehreren Kilogrammen ist nicht so gar ausserordentlich einfach und leicht.

Bei öfterem Anhäufen »auf den Kegel« und nachherigem Vermischen mit dem Löffel — wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt — gibt es kein Kennzeichen, um sofort beurtheilen zu können, wie oft diese Procedur vorgenommen werden soll und wann eben eine herauszunehmende verjüngte Probe die Qualität der ganzen Masse darstellt.

Beim Zerreiben und Vermengen von nur wenigen Grammen in der Achat- oder Porzellanreibschale wird wohl kein Zweifel in dieser Art obwalten, aber ganz besonders wird dieser Umstand von Bedeutung, wenn es sich z. B. darum handelt, sehr kleine Mengen in sehr grosse Massen einer anderen Substanz gleichförmig einzuverleiben, oder wenn die Aufgabe gestellt wird, von mehreren hundert oder tausend im Jahre

angesammelten Erzproben, welche sehr ungleichen Gewichtsmengen der eingelösten Erze entsprechen, eine complette Durchschnittsanalyse auszuführen.

Um eine gleichmässige Mischung für eine solche Untersuchung vorzubereiten und dies bei einem möglichst rationellen Vorgehen auf eine einfache und schnelle Art zu erzielen, bedient sich Verfasser des in Fig. 35 und 36 abgebildeten Apparates.

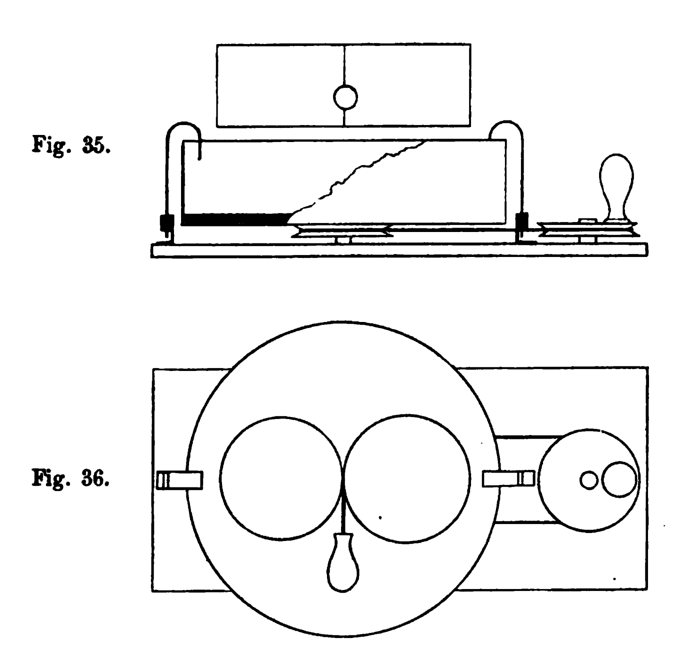

Fig. 35.

Fig. 36.

Die Substanzen sind vorerst derartig zerkleinert, dass dieselben ein Sieb von 400 Maschen per Quadratcentimeter passirt haben. Zwei solche runde Messingsiebe von circa 140 *mm* Durchmesser werden mit ihren Holzrahmen aneinander tangirend fest genietet und mit einer gemeinschaftlichen Handhabe versehen, so dass in beiden gleichzeitig gesiebt werden kann. Als Unterlage dient eine Holzscheibe, die in Rotation versetzt wird und welche für Handbetrieb oder Benutzung einer Rabe'schen Laboratoriums-Turbine u. dergl. leicht herzustellen ist. Auf diese Scheibe wird eine leicht abhebbare runde Schale (440 *mm* Durchmesser) aus Eisenblech oder Zink gestellt, die mit einem circa 10 *mm* hohen Rande versehen ist. Auf beiden Seiten befinden sich

zwei ausserhalb stehende, gebogene Eisenfedern, welche zum Anschlagen der Siebe dienen. Man schüttet zuerst die Substanzen successive »auf den Kegel«, theilt diesen durch einen verticalen Achsenschnitt in zwei gleiche Theile und füllt damit die beiden Siebe partienweise an.

Siebt man nun auf die bewegte Scheibe, welcher höchstens nur eine Umdrehung per Secunde gegeben werden darf (wegen sonst störenden Einflusses der Centrifugalkraft), so überlagern sich die herabfallenden Pulver in sehr dünnen, spiralförmigen Schichten; entleert man die Schale, theilt wieder in zwei Theile u. s. w. und wiederholt dies einigemal, so ist die Mischung in kürzerer Zeit weit vollkommener, als dies auf gewöhnliche Art hätte stattfinden können.

Um aber einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wie oft dies zu geschehen hat — wenigstens bei häufig in Arbeit zu nehmendem Materiale — wird man ein für allemal durch chemische Analyse einiger Stichproben der zum Versuche gewählten Substanzen nach jedesmaligem Absieben erfahren, wann der Gehalt irgend eines in dem Gemenge vorhandenen Stoffes constant bleibt, und somit auch, wann die ganze Manipulation zu beenden ist.

Ein in dieser Art durchgeführter Versuch mit silberhaltigen Bleierzen hatte folgendes Ergebniss.

Aus zehn einzelnen Posten verschiedenartiger Erze im Gesammtgewichte von 2401 *g* mit Gehalten von 0,053 — 0,437 % Silber und 5—71 % Blei wurde der Gehalt an Silber mit 3,8115 *g* und an Blei mit 489,3 *g* berechnet, und somit hatten die Erze als Ganzes betrachtet einen Durchschnittsgehalt von $\frac{3,8115 \times 100}{2401} = 0,1587$ % Silber und $\frac{489,3 \times 100}{2401} = 20,3$ % Blei.

Die Erze auf angegebene Art im Apparate behandelt, ergaben

nach dem vierten Sieben: 0,160 — 0,166 — 0,160 — 0,160 % Silber
« « fünften « 0,160 — 0,160 — 0,160 — 0,160 « «
und 20,2 % Blei.

Man wird daher in allen ähnlichen Fällen bei einem fünfmaligen Mischen — welches für obiges Quantum circa eine halbe Stunde beansprucht — vollkommen überzeugt sein können, den angestrebten Zweck erreicht zu haben.

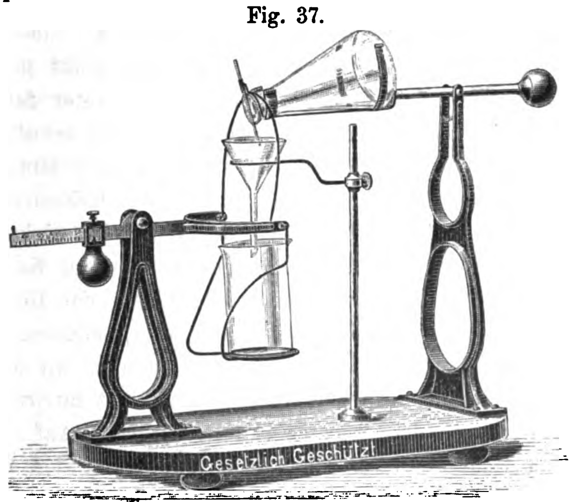
Ein neuer selbstthätiger Filtrir-Apparat.

Von

Professor **F. Albin Hoffmann** in Leipzig.

Eine mühsame Art des chemischen Arbeitens ist denen beschieden, welche durch anderweite Berufsthätigkeit oft aus dem Laboratorium abgerufen werden. Das langsame Fortschreiten einer quantitativen Untersuchung, bei welcher ich viel zu filtriren hatte, brachte mich unter solchen Umständen dazu, mich mit der Herstellung eines selbstthätigen Filtrir-Apparates zu beschäftigen. Waren früher schon solche angegeben worden, so erlaubten sie doch nie eine Anwendung bei genauen quantitativen Arbeiten. Auf Herstellung eines solchen Apparates aber war meine Aufmerksamkeit gerichtet. Mit Hülfe der Firma Hugershoff hier ist es mir endlich gelungen ein Instrument zu erhalten, welches meine Ansprüche erfüllt.

Fig. 37.



Die kleine Abbildung (Fig. 37) zeigt 3 Stative: 1) rechts eines mit einem doppelarmigen Hebel, auf dem einen Arme das Erlenmeyer'sche Kölbchen tragend, das auf dem andern durch eine Bleikugel balancirt wird; 2) in der Mitte ein Stativ, welches an einem verstellbaren Arme einen Trichter trägt; 3) links ein Stativ, welches wieder einen doppelarmigen Hebel stützt. Auf dem einen Arm ist ein Laufgewicht verschiebbar, der andere Arm theilt sich in zwei Neben-

arme und diese tragen ein Gehänge mit einer Schale, auf der ein Becherglas steht. Von der Stelle, wo dieses Gehänge an den beiden Armen angebracht ist, geht nach oben ein Bügel, welcher über den Erlenmeyer'schen Kolben gehängt wird und diesen nun nach unten festhält. Würde man den Bügel abhängen, so würde die Kugel, welche dem Kolben gegenüber befestigt ist, die Oberhand gewinnen, sie senkt sich zwischen die beiden Arme des rechts stehenden Statives und der Kolben steht nach oben gerichtet. In dieser Stellung kann man diejenige Flüssigkeit, welche man filtriren will, in den Kolben hineingiessen, man kann auch den Kolben ganz von dem Gestell abnehmen und mit einem ähnlichen vertauschen oder anderweitig füllen. Wird nun der Kolben nach links hin gesenkt, so schwebt er über dem Trichter und wenn er Flüssigkeit enthält, ergiesst er diese in den Trichter hinein. Er darf für unsere Zwecke nur so weit gefüllt werden, dass der Bügel übergehängt werden kann, ohne dass Flüssigkeit ausläuft. Für meinen Apparat sind dazu höchstens 100 *cc* gestattet.

Um dieses Ueberhängen des Bügels ausführen zu können, hat man das Laufgewicht an seinem Hebelarm ganz nach links gestellt, die Schale mit dem Becherglase steht daher ganz hoch unter dem Trichter. Indem man nun das Laufgewicht vorsichtig nach rechts verschiebt, senkt sich das Becherglas und der Hebelarm, an welchem es hängt. Da an demselben der Bügel befestigt ist, so muss er das Kölbchen nun auch herunterziehen und es kommt der Moment, wo sich Flüssigkeit aus dem Kölbchen auf das Filter im Trichter ergiesst. Da das Kölbchen nun leichter wird, so gewinnt die balancirende Kugel das Uebergewicht, das Kölbchen hebt sich ein wenig und hört auf zu giessen. Jetzt befindet sich das Laufgewicht in der richtigen Stellung, wir klemmen es daher fest. Die auf das Filter ergossene Flüssigkeit filtrirt allmählich durch und läuft durch den Trichter in's Becherglas. Auf diese Weise wird das Becherglas schwerer und zieht mit Hülfe des Bügels das Kölbchen etwas herunter. Nun ergiesst das Kölbchen wieder Flüssigkeit auf das Filter. Der Apparat arbeitet bald so gleichmässig, dass Tropfen für Tropfen Becherglas und Kölbchen sich senken, bis das Filtriren zu Ende ist. Man kann mit geringer Uebung ein passendes Niveau der Flüssigkeit im Filter halten und damit ist man einer sehr lästigen Aufmerksamkeit beim Filtriren überhoben. Es ist klar, dass der gut eingestellte Apparat diesen Anspruch mit grösserer Genauigkeit erfüllen kann als die Hand des Menschen. Ein Fehler ist im Anfang

zu befürchten, wenn der Kolben noch verhältnissmässig hoch über dem Filter schwebt, der Tropfen also hoch herunterfällt und zum Spritzen Anlass gibt. Daher ist ein kleiner Reiter vorn auf den Kolben aufgesetzt, welcher den Glasstab trägt, den wir ja auch sonst beim Filtriren vielfach gern benutzen. Dieser Glasstab sichert das vorsichtige Hinuntertropfen in den Trichter auf das Beste. Natürlich kann man auch ohne den Glasstab filtriren.

Der Apparat arbeitet sehr befriedigend, für das Dekantiren sogar ausgezeichnet; schwerere Niederschläge bleiben bei der sanften Bewegung völlig im Kolben zurück und selbst bei leichten Niederschlägen der grösste Theil. Will man daher den ganzen Niederschlag auf's Filter bringen, so kann man am Ende die Hand nicht entbehren.

Der Apparat ist nur für eine bestimmte Menge Flüssigkeit anzuwenden, wie ich schon erwähnt habe, der hier gebaute etwa für 100 *cc*, eine Menge, welche mir bei vielen Untersuchungen bequem ist; ich kann nicht mehr auf einmal mit dem Apparate filtriren, wohl aber weniger nach Belieben. Es wird keine Schwierigkeit haben, grössere Apparate für grössere Mengen Flüssigkeit anzufertigen.

Der Apparat ist in der Weise, wie ich ihn mir zuerst ersonnen hatte, sehr unvollkommen gewesen, es hat vielfachen Nachdenkens, Probirens und Arbeitens bedurft, bis er in der jetzt vorliegenden, wirklich brauchbaren Gestalt fertig war. Mit grosser Bereitwilligkeit hat die Firma Hugershoff hier alles dazu Erforderliche übernommen. Sie hat sich daher jetzt das Modell gesetzlich schützen lassen.

Gasentwicklungs-Apparat.

Von

W. Reatz.

Der in Fig. 38 (auf Seite 416) abgebildete Gasentwicklungsapparat ist leicht verständlich.

A Cylinder zur Aufnahme der Säure, mit 2 Tubus versehen. Der eine a am Boden des Gefässes, der andere b ungefähr in der Mitte des Gefässes.

B Aufnahmegefäss für die feste Substanz, mit bis beinahe auf den Boden des Cylinders reichendem Abflussrohr, mit Löchern über der verengerten Stelle, mit Glasring am Halse zur Befestigung am Holzdeckel.

C Vorrathsgefäss für Säure mit Tubus am Boden, durch Kautschukschlauch mit Tubus b verbunden.

Die kleine Glasröhre d reicht bis etwas unter die Bohrungen von B.

Im Halse e ist Glasröhre mit Hahn g durch Kautschukstopfen f verbunden.

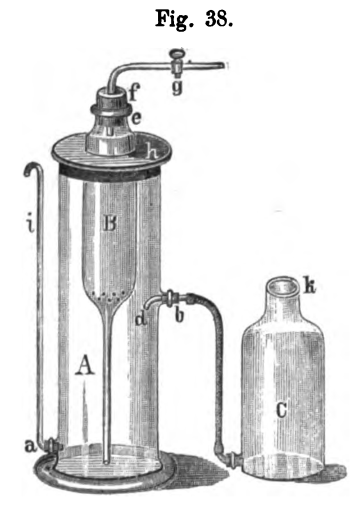
h Holzdeckel mit Kork, den Cylinder möglichst gut schliessend.

i Glasröhre zum Ablassen der Salzlösung.

Auf k kann eine Sicherheitsröhre, gefüllt mit Kalilauge, aufgesetzt werden, um allen Ausdünstungen vorzubeugen.

Man füllt A mit Säure bis Tubus b, und B mit hinlänglicher fester Substanz, setzt den Kautschukstopfen auf und lässt später durch Höherstellen von C bei geöffnetem Hahn g Säure zufliessen. Durch Abschliessen des Hahnes g drückt das sich noch entwickelnde Gas die Säure durch die Oeffnungen an der verengerten Stelle in den höheren Theil des Cylinders A, ohne dass die, unten am Boden lagernde, schwerere Salzlösung wesentlich gestört wird. Wenn die Entwicklung des Gases auf längere Zeit unterbrochen werden soll, so stellt man C wieder auf den Boden in gleiche Höhe mit dem Boden des Cylinders A. Auch ohne dass man den Hahn g öffnet, wird die Säure nach C zurückfliessen, da ein so grosser Stopfen h nur sehr selten vollkommen luftdicht schliessen wird. Durch Drehen der Glasröhre i in dem Stopfen des Tubus a kann die Salzlösung bequem entfernt werden, oder auch durch einen, statt der Glasröhre in Tubus a eingefügten Glashahn.

Fig. 38.



Der Vortheil des Apparates ist hauptsächlich darin zu finden, dass die am Boden abgelagerte Salzlösung bei Schliessen des Hahnes g nicht gestört wird, dass die Säure leicht durch C ersetzt werden kann, ebenso das Entwicklungsmaterial durch Hals e leicht erneuert werden kann und kein ständiger höherer Druck auf Hahn g ausgeübt wird, der schliesslich doch immer etwas Gas durchlassen wird. Ferner kann das Ablassen der Salzlösung auch bei dem Gange des Apparates ohne irgend welche Unannehmlichkeiten geschehen.

Dreifuss von Glas.

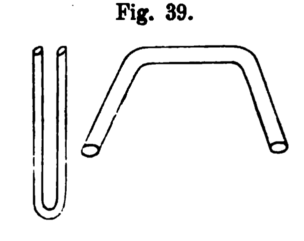
(Briefliche Mittheilung.)

Von

W. Reatz.

Da es häufig wünschenswerth ist, einen Dreifuss von Glas, namentlich für die mit Schwefelsäure beschickten Trockenapparate sich selbst auf leichte Weise herzustellen, erlaube ich mir den Vorschlag zu machen, solche, zerlegbar, aus Glasröhrchen zu biegen und nicht, wie meist üblich, aus Glasstangen in einem Stück anzufertigen.

Fig. 39.



Die 3 Füsschen können aus Stangen oder Röhrchen nach beistehender Skizze (Fig. 39) angefertigt werden. Die Seitentheile werden aus etwas weiteren Röhren gebogen und auf die Füsschen aufgesteckt.

Wenn die Röhren nur einigermaassen in einander passen, so wird der Dreifuss für seine Zwecke hinlänglich stabil werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz.**

Ueber die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Metallsalze liegen von W. Kwasnik[1]) Untersuchungen vor, welche der Verfasser, im Anschluss an die Empfehlung Kassner's[2]), zur Sauerstoffentwicklung die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Ferridcyankalium zu benutzen, ausgeführt hat. Hiernach wirkt nicht nur das Ferridcyankalium, sondern noch eine ganze Anzahl anderer Salze, in der Weise auf Baryumsuperoxyd ein, dass aus letzterem Sauerstoff frei gemacht wird. Die

1) Archiv der Pharmacie **229**, 573; vom Verfasser eingesandt.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 690.

Salze der Alkalien und alkalischen Erden wirken nicht sauerstoffentbindend, Magnesiumsalze nur sehr schwach, auch Zink- und Cadmiumsalze wirken wenig ein. Nickel- und Kobaltsalze geben eine kräftige Gasentwicklung, ebenso die Salze des Eisens, Mangans, Chroms und Aluminiums. Es bilden sich die Hydroxyde der betreffenden Metalle und die Hälfte des im Baryumsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs wird frei. Bei den Oxydulsalzen der letzten Gruppe verläuft die Sauerstoffentwicklung in zwei Phasen. Zuerst findet eine Oxydation statt und erst nachher wird Sauerstoff gasförmig frei.

Kupferoxydsalze geben sofort eine kräftige Gasentwicklung.

Durch die Salze des Quecksilbers, Silbers und Goldes werden für je ein Molecül Baryumsuperoxyd 2 Atome Sauerstoff frei gemacht und die Metallsalze selbst werden hierbei reducirt. Platin macht von dem Verhalten der eben genannten Edel-Metalle eine Ausnahme. Es entsteht bei Anwendung des Chlorwasserstoff-Platinchlorids eine lösliche, dem Kaliumplatinchlorid analoge Verbindung. Die Doppelchloride von Platin und einem Alkali-, respective Erdalkalimetall wirken auf Baryumsuperoxyd nicht ein. Platinchlorid ($PtCl_4$) und Silberplatinchlorid ($2\,AgCl, PtCl_4$) werden unter Abscheidung von Platin, respective Platin und Silber, zerlegt.

Baryumsuperoxyd liefert nicht allein mit den löslichen Metallverbindungen Sauerstoff, sondern auch mit in Wasser ganz unlöslichen, jedoch geht die Entwicklung viel langsamer, bei manchen Verbindungen ist erst eine Erwärmung nothwendig.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper empfiehlt L. Liebermann[1]) eine bekannte Menge des betreffenden Körpers in einem Gefäss von bekanntem Gewicht und Volumen als Niederschlag auszufällen, mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen, zu wägen und nach dem Abfiltriren das specifische Gewicht des Filtrats zu bestimmen.

Das Princip ist gewissermaassen eine Umkehrung der von Popper[2]) und neuerdings wieder von G. H. Bailey und J. C. Cain[3]) angegebenen densimetrischen Gewichtsbestimmung von Niederschlägen.

Der Verfasser empfiehlt Pyknometer mit aufgeschliffenem (nicht eingeschliffenem) Aufsatz zu verwenden.

---

[1]) Math. naturwissenschaftl. Berichte aus Ungarn **8**, 334; durch Beibl. zu den Annalen der Physik und Chemie **15**, 531.

[2]) Diese Zeitschrift **16**, 157 und **18**, 14.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 298.

Ueber Glas und den Einfluss seiner Zusammensetzung auf seine Eigenschaften sind neuerdings eine Reihe von Publicationen erschienen. [1])

O. Schott [2]) berichtet über einige physikalische Eigenschaften von Gläsern und über ein neues werthvolles Glas für Thermometer.

Der Verfasser bestimmte diejenigen niedrigsten Temperaturen von Gläsern, bei welchen eine dauernde Verschiebung der kleinsten Theilchen, also der Beginn des Erweichens zu constatiren ist. Hierzu bediente er sich stark gespannter, kurzer Cylinder, welche aus ausgezogenen und an freier Luft abgekühlten Stäben geschnitten waren. Dieselben hatten einen Durchmesser von 10 bis 15 *mm*, eine Länge von 20 bis 40 *mm* und waren an ihren Enden zur Durchsicht plan geschliffen. Die Cylinder wurden in geeigneter Lage vor und nach dem Erhitzen zwischen zwei Nicol'sche Prismen gebracht und die Anzahl der hierbei sichtbaren Ringe jedesmal beobachtet. Bekanntlich treten bei derartigen Beobachtungen ähnliche Erscheinungen ein wie an optischen einaxigen Krystallen: ein schwarzes Kreuz mit farbigen Ringen, deren Anzahl bei gleicher Länge der Stäbchen von der Intensität der Spannung abhängt. Verfährt man in der angegebenen Weise, so kann man aus der Verminderung der Anzahl der Ringe den sicheren Schluss ziehen, dass eine Abnahme der Spannung und somit eine Verschiebung der Glastheilchen in ihrer gegenseitigen Lagerung stattgefunden hat. Die Temperatur, bei welcher die genannte Erscheinung eben eintrat, wurde von den untersuchten Gläsern am höchsten gefunden bei einem Borosilicat (No. 59 III) mit 71,95 % Kieselsäure, 12 % Borsäure, 11 % Natron, 5 % Thonerde und 0,05 % Manganoxyd. Dasselbe zeigte bei der Prüfung für thermometrische Zwecke ausserordentlich geringe thermische Nachwirkungen und liess sich selbst bei sehr hohen Temperaturen (bei Stickstofffüllung bis zu 500° und noch höher) zu thermometrischen Messungen benutzen, da seine Plasticität oberhalb des Erweichungsgrades des Glases nur sehr langsam zunimmt. Ferner zeigten aus solchem Glas gefertigte Quecksilber-Thermometer bis zu 50° genaue Uebereinstimmung mit dem Luftthermometer und über diese Temperatur hinaus nur geringe Abweichungen von demselben.

---

[1]) Vergleiche hierzu auch die Arbeit von Mylius und Förster (diese Zeitschrift **31**, 241).

[2]) Zeitschrift für Instrumentenkunde **11**, 331.

Als Gesammtergebniss der Arbeit, auf deren übrige Einzelheiten wir hier nicht eingehen können, führt Schott an:

1) Die niedrigste Erweichungstemperatur für Normal-Thermometer-Glas und für gewöhnliche Gläser mittlerer Schmelzbarkeit liegt zwischen 400 und 410 Grad. Leichter schmelzbares Flintglas erweicht schon bei 350—360° und schwerer schmelzbares Borosilicatglas (No. 59 III) bei 430—440°.

2) Die Zunahme der Plasticität der Gläser oberhalb der Erweichungstemperatur ist eine ausserordentlich geringe und schliesst die Verwendung von Thermometern zur Messung solcher Grade nicht aus.

3) Ein Glas der Zusammensetzung wie 59 III ist für jede Art thermometrischer Verwendung von sehr werthvollen Eigenschaften und besonders ausgezeichnet durch einen mit dem Luftthermometer sehr nahe übereinstimmenden Gang der aus demselben gefertigten Quecksilber-Thermometer.

4) Eine der Füllung der Thermometer vorausgehende sorgfältige Kühlung macht die Angaben derselben dauernd nahezu unveränderlich [1]).

5) Ein längerer Aufenthalt von Thermometern in siedendem Schwefel ist geeignet deren Spannungen zu beseitigen [1]).

6) Borosilicatgläser mit niedrigem Alkaligehalt (wie No. 59 III) haben ausnahmsweise niedrige Ausdehnungscoëfficienten.

7) Durch Combination solcher mit Gläsern von hoher Ausdehnung lassen sich Gefässe mit einem von der Temperatur unabhängigen Volumen anfertigen [2]).

Anschliessend an die eben genannte Combination zweier Glassorten wollen wir einen Vortrag von O. Schott [3]) über Verbundglas erwähnen, in welchem der Verfasser ausführlich auf die Idee der Herstellung von Gefässen aus mehreren einander überfangenden Glassorten eingeht. Die Ausführung bietet einige, jedoch sehr wohl zu überwindende, technische Schwierigkeiten. Bei der Abkühlung treten in Folge der ungleichartigen Ausdehnungscoëfficienten Spannungserscheinungen auf, welche gestatten, namentlich gegen raschen Temperatur-

---

[1]) Zu 4 und 5 vergl. die Angaben von Crafts, diese Zeitschrift **20**, 542.

[2]) Dieser Umstand könnte namentlich auch zur Herstellung von Pyknometern, deren Fassungsvermögen von der Temperatur unabhängig ist, von Wichtigkeit sein.

[3]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses. 1892. S. 161 (Bericht über die Sitzung vom 4. April 1892).

wechsel sehr widerstandsfähige Gläser herzustellen. Diese Eigenschaft beruht darauf, dass comprimirte Aussenschichten die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und mechanische Angriffe ausserordentlich verstärken.

Das gewöhnliche Hartglas wird durch plötzliche Abkühlung in Oel dargestellt, wobei die äussere und innere Oberfläche beim momentanen Erstarren im Zustande der Compression erhalten werden, während die allmählich erst fest werdende Innenschicht im Zustande der Dehnung verbleibt.

An der Luft rasch gekühlte Glasgefässe zeigen an der Aussenfläche Compressionsspannung, an der inneren Oberfläche Dehnungsspannung. Sie sind demnach von aussen widerstandsfähig, von innen äusserst empfindlich, namentlich auch gegen mechanische Angriffe, Ritzen etc. Ueberfängt man aber ein Glas mit einer Schicht von geringerem Ausdehnungscoëfficienten, so dass diese die Innenwand des betreffenden Gefässes überzieht, so wird diese Schicht bei der Abkühlung in Compressionsspannung kommen und so die in Dehnung befindliche Innenschicht mit einer schützenden Auskleidung bedecken.

Selbstexplosionen, wie sie das gewöhnliche Hartglas zeigt, hat Schott bei dem Verbundglas bis jetzt nicht beobachtet. Er hebt speciell noch die Bedeutung des Verbundglases für Wasserstandsröhren hervor.

Ueber die Löslichkeit des Glases in Wasser und über die Beurtheilung der Güte des Glases hat F. Kohlrausch[1]) sehr eingehende und interessante Versuche angestellt.

Der Verfasser schlägt vor, das elektrische Leitungsvermögen der mit Glas in Berührung gewesenen Flüssigkeit zu prüfen und hieraus einen Schluss auf die Güte des Glases zu ziehen. Das Leitungsvermögen der Lösung, soll dann immer für 18^0, auf Quecksilber bezogen, aber mit 10^{10} multiplicirt angegeben werden. Aus dem elektrischen Leitungsvermögen auf die gelöste Substanz zu schliessen, ist, wie der Verfasser selbst hervorhebt, nur annähernd möglich, und die für gewöhnliche Gläser in Betracht kommenden Factoren liegen zwischen 0,3 und 0,8; für aussergewöhnliche Gläser sind die Factoren noch viel grösser.

Der Verfasser fasst die Resultate seiner Versuche in einem Rückblick zusammen, den wir hier wörtlich folgen lassen.

---

1) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **44**, 577; vom Verfasser eingesandt.

Es sind dabei die gelösten Mengen aus den beobachteten Leitungsvermögen geschätzt, wodurch, wie bereits erwähnt, nur angenäherte Werthe erhalten werden können.

Wasser von Zimmertemperatur (18 ^{0}) löst von einer noch ungebrauchten Glasfläche, wenn auf 1 *qcm* etwa 1 *cc* Wasser kommt, zuerst rasch, allmählich langsamer, Mengen, die bei mittlerem Thüringer Glase in den ersten Tagen auf etwa täglich $^1/_{6000}$, nach einigen Monaten auf $^1/_{15000}$ *mg* gelöster Substanz von jedem Quadratcentimeter Oberfläche zu veranschlagen sind. In 100 Tagen wurde zusammen gegen 0,01 *mg/qcm* gelöst. Heisses Wasser (80 ^{0}) löste in 20 Stunden bereits etwa den sechsfachen Betrag dieser Gesammtmenge; zwei Drittel hiervon schon in den ersten 7 Stunden.

Für schlechte Flaschen mögen sich diese Mengen fast verzehnfachen, so dass nach längerem Stehen unter obigen Verhältnissen etwa 100 *mg/l* gelöst sein mögen. Nach 20stündiger Erwärmung entstand eine Lösung von etwa 500 *mg* Glassubstanz im Liter.

Es gibt aber auch Glasflaschen, von denen nur etwa $^1/_{100000}$ *mg/qcm* täglich gelöst wird.

Verbessert werden Gläser, wie zu erwarten und wie aus dem Früheren folgt, schon durch den längeren Gebrauch mit kaltem Wasser, viel wirksamer aber in höherer Temperatur. Nach 20stündigem Digeriren mit Wasser von 80 ^{0} erschien die mittlere Glassorte etwa fünfmal weniger löslich. Zeitweilige Erneuerung des Wassers ist hierbei anzurathen.

Behandlung mit Säuren führt ähnliche bessere Beschaffenheit herbei, schien aber keinen Vorzug vor der Behandlung mit heissem Wasser zu bieten.

Die schlechten Gläser liessen sich durch diese Mittel nur sehr unvollkommen verbessern.

Zwischen geblasenen und angeätzten Glasflächen wurde an zwei Beispielen kein wesentlicher Unterschied gefunden.

Fein pulverisirtes Glas gibt theilweise grosse Mengen in Lösung. Mit der 20fachen Wassermenge 1—2 Tage kalt behandelt lieferte Flaschenglas mittlerer Güte Lösungen von 500, schlechtes solche von 1000 *mg/l*. Bei den besten derartigen Gläsern geht die Zahl bis 200 hinunter. Noch etwas weiter bei einigen kalkfreien Glassorten zu optischen Zwecken, während von diesen umgekehrt Kali-Kronglas auf 3000, Bor-Flintglas sogar auf 6000 *mg/l* stieg. Von schweren Bleisilicat-Flintgläsern löst sich dauernd nur sehr wenig; offenbar gingen aber

(vielleicht durch eine Spur Kohlensäure im Wasser vermittelt) Theile in Lösung, die sich bald wieder ausschieden.

Besonders im Anfang findet ein kräftiger Angriff auf die frisch zerriebenen Glaspulver statt. In der ersten Minute löste sich über die Hälfte, in den ersten zwei Tagen durchschnittlich etwa das Doppelte der Lösungsmenge von der ersten Stunde. Je weniger löslich das Glas, desto relativ rascher nimmt im Allgemeinen die Löslichkeit mit der Zeit ab. Bei den besten Gläsern, wie Jenaer Normalglas, oder Gehlberger Glas hatte die Auflösung schon nach einem Tage einen recht langsamen Gang angenommen.

Erneuerung des Wassers gibt zunächst immer Veranlassung zu verstärkter Auflösung. Bald aber stellt sich ungefähr der frühere verlangsamte Gang wieder her. Normalglas und Gehlberger Glaspulver mit der 100fachen Wassermenge gaben in der ersten Minute etwa 40, in der ersten Stunde 60, im ersten Tage 90 *mg/l*, ersteres Pulver etwas weniger, letzteres etwas mehr. Nach einem Monat betrug der Zuwachs täglich nur gegen 2 *mg/l*. Für böhmisches Kaliglas trat eine derartige Verlangsamung nicht so bald ein.

Die in $^1/_2$ Jahr von der öfters erneuerten 100fachen Wassermenge gelösten Glasmengen betrugen bei den Flaschenglaspulvern zwischen $^1/_{50}$ und $^1/_6$ der ganzen Menge des Glases, bei Kali-Kronglas etwa $^1/_4$, bei kieselsäurefreiem Borflintglas über die Hälfte.

Vermuthlich setzen die gelösten Theile sich zusammen aus Stoffen, die an sich schwer löslich sind, und aus solchen, die – an sich leicht löslich — aus dem Glase nur langsam heraustreten.

Auch nach halbjährigem Auslaugen ist die Löslichkeit bei allen Glaspulvern noch nicht beseitigt, bei den schlechteren ist sie grossentheils noch recht erheblich.

Das gelöst Gewesene, eingedampft, war nachher nur zum Theil leicht löslich. Auch in Säure ausser Flusssäure löste es sich nur theilweise.

Temperatursteigerung beeinflusst die Lösungsgeschwindigkeit beispiellos stark. 10° Erwärmung macht sie im Durchschnitt etwa viermal grösser.

Die Löslichkeit der Glassorten in heissem Wasser ist im Allgemeinen um so grösser, je grösser sie in kaltem Wasser ist. Beide Grössen sind aber keineswegs immer einander proportional.

Kieselsaures Natrium hat in verdünnter wässeriger Lösung ein Leitungsvermögen, welches demjenigen der anderen Natriumsalze nahe kommt, aber etwas grösser ist.

Die Haltbarkeit an der Luft während mässiger Zeiträume ist nur bei schlechten Glassorten als Kriterium der Löslichkeit zu benutzen. Durch die Berührung mit Wasser ändert sich das Aussehen auch stark löslicher Glasflächen nicht.

Das hygroskopische Verhalten von gepulvertem Glase in feuchter Luft dagegen lässt die Löslichkeit einigermaassen schätzen.

Die Salzsäureprobe von R. Weber und die Eosinprobe von Mylius geben für die gewöhnlichen Gläser ebenfalls die grössere oder geringere Löslichkeit zu erkennen.

Die wässerigen Glaslösungen reagirten, wie bekannt, meistens alkalisch. Oft, aber nicht immer, ist der Alkaligehalt als ein Maass für die gelöste Menge zu benutzen. Dasselbe gilt vom elektrischen Leitungsvermögen. Gläser mit viel Kieselsäure weichen stark ab. Spectralanalytisch liess sich im Gelösten fast nur Kalium und Natrium, beziehungsweise Bor, erkennen, Calcium nur spurenweise. Kieselsäure ist natürlich zugegen, unter Umständen, wie bei dem böhmischen Kaliglas, wahrscheinlich in sehr grosser Menge.

Die Löslichkeit der Gläser wächst mit dem Gehalte an Alkali, wie sich am glattesten an einer Gruppe von Flintgläsern zeigte. Vermuthlich wirkt Kalium nachtheiliger als Natrium. Zu wenig, aber auch zu viel Kieselsäure scheint die Löslichkeit zu fördern. Es scheint, dass ein Gehalt von etwa 72 Aequivalenten SiO_2 auf 100 Aequiv. der ganzen Menge, der auch praktisch in den Gläsern den Durchschnitt bildet (also bei Kalkgläsern z. B. 72 Aequiv. SiO_2 auf 28 Aequiv. K_2O oder $Na_2O + CaO$) am günstigsten wirkt, bei sehr alkalireichen Gläsern wahrscheinlich etwas weniger SiO_2 (d. h. mehr CaO).

Gläser aus Kieselsäure und Borsäure und Alkali ohne Kalk oder einen ähnlichen bindenden Körper können eine geringe Löslichkeit zeigen. Borglas ohne Kieselsäure war enorm löslich.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass bei chemisch gleich zusammengesetzten Gläsern die Zubereitung an sich einen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben kann. Wenigstens ist dieser Punkt in's Auge zu fassen.

Im Anschluss an seine früheren Arbeiten[1]) über die Beziehung der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Glassorten zur chemischen Zusammensetzung hat R. Weber,[2]) zum Theil in Gemeinschaft mit E. Sauer,[3]) neuerdings Studien angestellt, welche sich namentlich auf die Ermittelung der Zusammensetzung richten, die man als die günstigste für ein Glas bezeichnen muss, welches zur Herstellung von Gefässen für chemische Zwecke dienen soll.

Bei der Auswahl der zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit dienenden Kolben wurde das Aussehen der längere Zeit an der Luft aufbewahrten Gefässe herangezogen, indem sich aus dem Auftreten eines mehr oder weniger starken Beschlages ein ziemlich guter Schluss auf die mehr oder weniger grosse Angreifbarkeit ziehen lässt.

Aus den Versuchen Seite 426, die mit 100 *cc* fassenden Kolben durch Kochen unter Erneuerung des verdampfenden Wassers ausgeführt wurden, lässt sich der Einfluss der Zusammensetzung auf die Angreifbarkeit des Glases deutlich erkennen.

Es geht aus dieser Uebersicht vor allem hervor, eine wie grosse Rolle das Verhältniss von Kalk zu Alkalien bei der Angreifbarkeit der Glassorten spielt, und dass dies Verhältniss bei guten Gläsern 1 Mol. Kalk: 1,3—1,5 Mol. Alkali sein soll; dabei muss mindestens so viel Kieselsäure vorhanden sein, dass ein Trisilicat vorliegt. Etwas höhere Alkaligehalte können bei noch recht widerstandsfähigen Gläsern vorkommen, wenn gleichzeitig auch der Gehalt an Kieselsäure ein höherer ist, doch ist dies nur innerhalb gewisser Grenzen zutreffend, wie die schlechten Gläser 1—4 zeigen.

Fensterglas und ähnliche Sorten (wie z. B. No. 7) zeigen einen geringeren Gehalt an Alkali wie an Kalk; solche Gläser lassen sich vor der Lampe nicht mehr genügend gut verarbeiten.

In einer zweiten Abhandlung haben die Verfasser[4]) die Resultate der Prüfung eines Grünglases, eines Fensterglases und eines schwer schmelzbaren Glases zur Herstellung von Verbrennungsröhren, sowie die Ergebnisse von Versuchen über Angreifbarkeit des Glases durch andauernde Berührung mit Kali- und Barytlösung in der Kälte mitgetheilt.

---

[1]) Ann. der Physik und Chemie [N. F.] **4**, 431.

[2]) Sprechsaal 1891, No. 14; Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 662.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 70; von den Verfassern ingesandt.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 1814.

Glassorten:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von: Wasser, 5 Stdn.	Abnahme eines 100 cc-Kolbens in Milligrammen	62 1/2	31 1/2	29 1/2	17	13	9 1/2	7 1/2	7 1/2	5	4 1/2
Schwefelsäure, 25 %, 3 Stdn.		--	43 1/2	35	8	7	6 1/2	5 1/2	5	5	3
Salzsäure, 12 %, 3 Stdn.		85	—	21	4	2 1/2	1 1/2	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 %, 3 Stdn.		—	—	62	11	8 1/2	7 1/2	7 1/2	6	5	5
Phosphorsaures Natron, 2 %, 3 Stdn.		–	—	81	64	40	35 1/2	34	30	15	12 1/2
Kohlensaures Natron, 2 %, 3 Stdn.		283	160	130	124	50 1/2	45	42	42	26 1/2	25

Bei Kolben No. 1 und 2 fielen einzelne Abkochungen aus, weil diese mangelhaften Kolben nicht alle Operationen ausgehalten hätten.

A n a l y s e n :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	76,22	74,09	76,39	68,56	74,48	74,69	66,75	74,12	77,07	74,40
Al_2O_3	—	0,40	0,50	1,85	0,50	0,45	1,31	0,50	0,30	0,70
CaO	4,27	5,85	5,50	7,60	7,15	7,85	13,37	8,55	8,10	8,85
K_2O	—	7,32	4,94	2,24	6,64	8,64	15,50	4,86	3,75	4,40
Na_2O	19,51	12,34	12,67	19,75	11,23	8,37	3,07	11,97	10,78	11,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Molecularverhältniss $SiO_2 : CaO : \left\{ \begin{matrix} K_2O \\ Na_2O \end{matrix} \right.$	17:1:4	11:1:2,6	12,7:1:2	10:1:3	9,5:1:2	8,8:1:1,6	4,5:1:0,80	8:1:1,6	8,8:1:1,5	8:1:1,5

Da sich hierbei die gleiche Abhängigkeit der Widerstandsfähigkeit von der Zusammensetzung ergab, so können wir uns hinsichtlich dieser Abhandlung mit dem Hinweise auf das Original begnügen.

Die Firma Max Kähler und Martini[1]) in Berlin bringt neuerdings Glasgefässe in den Handel, deren Zusammensetzung den auf Grund obiger Forschungen zu stellenden Anforderungen entspricht.

Vergleichungen von Quecksilberthermometern hat H. F. Wiebe[2]) mit dem von ihm in dieser Zeitschrift **30**, 1 beschriebenen Apparate ausgeführt. Da die Ergebnisse derselben nur in ihrer Ausführlichkeit von Werth sind, so müssen wir uns auf die Erwähnung der Untersuchungen beschränken.

W. Pomplun[3]) hat einen in dieser Zeitschrift **30**, 6 von Wiebe bereits angedeuteten Apparat zur Thermometervergleichung beschrieben, welcher auf dem Princip beruht, unter Anwendung von wenigen Flüssigkeiten, die in ihrer Zusammensetzung auch bei längerem Sieden sicher unverändert bleiben, beliebige Temperaturen constant zu erhalten, indem man den Siedepunkt dieser Flüssigkeiten durch Druckveränderung variirt.

Letzterer Zweck wird dadurch erreicht, dass das äussere Ende des Rückflusskühlers an einem Siedeapparat, ähnlich dem von Wiebe a. a. O. beschriebenen, mit einem zum Reguliren dienenden Zwischengefäss verbunden ist, in welchem durch eine Luftpumpe eine beliebige Druckverminderung und bis zu einer gewissen Grenze auch eine Druckvermehrung hervorgerufen werden kann. Hinsichtlich der speciellen Einrichtungen, namentlich der Art der luftdichten Einsetzung der Thermometer in den Deckel des Siedegefässes, müssen wir auf das Original verweisen.

Zur Ausführung von Reactionen bei hoher Temperatur und hohem Druck bringt W. Hempel[4]) eine Vorrichtung in Vorschlag, welche dem vorliegenden Zweck in jeder Weise entsprechen soll.

Um die beim Erhitzen von aussen auftretende Schwierigkeit zu umgehen, dass Eisengefässe, welche bei nur mässig gesteigerter Hitze genügende Festigkeit zeigen, bei Rothgluth bereits zu erweichen beginnen und deshalb keinen hohen Druck ertragen, bewirkt der Verfasser die Erhitzung auf elektrischem Wege im Innern des Apparates, während

---

1) Circular der Firma.

2) Zeitschrift für Instrumentenkunde **10**, 435.

3) Zeitschrift für Instrumentenkunde **11**, 1.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 3388.

die äusseren Wände durch Einlegen der ganzen Vorrichtung in kaltes Wasser gekühlt und so widerstandsfähig erhalten werden. Die Vorrichtung schliesst sich demnach an den von W. Siemens angegebenen elektrischen Schmelzofen an. Als Heizquelle bedient sich der Verfasser jedoch nicht des elektrischen Flammenbogens, sondern einer dem elektrischen Glühlicht entsprechenden Vorrichtung.

Der Apparat besteht aus einem Cylinder, welcher aus einem Stück Stahl gebohrt ist und durch einen verschraubbaren, mit einem Ventil versehenen Kopf verschlossen wird. In diesem Cylinder befindet sich eine zur Aufnahme der Substanz dienende Porzellanröhre, welche durch entsprechend gearbeitete Kohlenstücke verschlossen wird. Diese sind unter sich durch einen mitten durch die Porzellanröhre gehenden, etwa 3 *mm* dicken Kohlenstab verbunden. Zu dem oberen Kohlenstück führt ein Kupferdraht, der durch den Kopf des Cylinders hindurchgeht und von diesem durch eine Röhre aus Hartgummi isolirt ist. Ein zweiter dicker Kupferdraht führt unten an den Autoclaven, so dass der Strom durch diesen in das untere Kohlenstück, durch den dünnen Kohlenstab nach dem oberen Kohlenstück und so zu dem oberen Kupferdraht geht.

Hinsichtlich der mit Hülfe dieser Vorrichtung ausgeführten Versuche verweisen wir auf das Original.

Zur Kennzeichnung der Flamme hat Nic. Teclu[1]) Beiträge geliefert. Seine Untersuchungen wurden in dem von Karl Heumann angegebenen, sowie in selbst construirten Apparaten ausgeführt, auf deren Beschreibung wir jedoch verzichten müssen. Der Verfasser zeigt, wie sich eine leuchtende Leuchtgasflamme, die durch Verbrennung von nicht mit Luft gemischtem Gas entsteht, durch von unten her erfolgenden Zutritt atmosphärischer Luft unter geeigneten Umständen in zwei Flammen spalten kann, von denen die eine an der Mündung des Brenners fortbrennt, während die andere sich nach abwärts bewegt. Die Abwärtsbewegung hängt ganz von der Zuführung der atmosphärischen Luft ab und zwar ist dieselbe um so schneller, je grösser die Luftzufuhr ist. Hierdurch erklärt der Verfasser sehr gut das bekannte Zurückschlagen der Flammen. Durch Wiederzuführung grösserer Mengen Leuchtgas geht die bis dahin sich abwärts bewegende Flamme bald wieder aufwärts. Durch wechselnde Zuführung von Luft und Leuchtgas kann demnach ein Nähern oder Entfernen beider Flammenkegel stattfinden.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **44**, 246.

Nach diesen Versuchen erscheint die Flamme des Bunsenbrenners als aus zwei übereinander gestellten Flammenkegeln von verschiedener Höhe und gleicher, der Ausströmungsöffnung des Brenners entsprechender Basis zusammengesetzt. An der Peripherie des grösseren, äusseren Kegels erfolgt bei verhältnissmässig geringerer Hitze die Verbrennung der Leuchtgasbestandtheile, welche durch die untere Flamme unverbrannt empor steigen. Im Zwischenraum, welcher durch diese brennende Peripherie und den zweiten, inneren, Flammenkegel gebildet wird, geht keine Verbrennung vor sich. Dann folgt die innere Flamme, deren Höhe die Resultirende ist aus der Verbrennungsgeschwindigkeit des einströmenden Gasgemenges und seiner Einströmungsgeschwindigkeit. Die Brandfläche derselben ist nach innen gekehrt und die Verbrennung, welche hier namentlich durch den mit dem Leuchtgase einströmenden Sauerstoff bewirkt wird, erzeugt eine sehr gesteigerte Temperatur. Die Form dieser Brandfläche ist die eines hohlen Kegels, dessen Innenwandung sich im brennenden Zustande befindet; im Innern desselben findet ebenfalls keine Verbrennung statt.

Für Versuche über die Verhältnisse in der Flamme des Bunsenbrenners empfiehlt Teclu kleine Holztafeln, welche in die Flamme zu halten sind, und auf denen die erzielten Brandfiguren zu sehen sind.

Im Anschluss an die eben behandelte Arbeit bringt Teclu[1]) eine neue Form von Brenner in Vorschlag, dessen Flamme je nach seiner Regulirung die Gestalt einer gewöhnlichen oder einer Gebläseflamme annimmt.

Die Beschreibung dieses neuen Brenners lassen wir fast im Wortlaut folgen:

Die Construction des Brenners ist durch Fig. 40 (Seite 430) veranschaulicht.

Die Brennerröhre besitzt am unteren Ende eine trichterförmige Erweiterung. In der Mitte derselben befindet sich eine Schraubenmutter, die an der inneren Trichterwandung befestigt und auf die vertical gestellte hohle Schraubenspindel aufgeschraubt ist; aus dem oberen Ende dieser Schraubenspindel strömt das Gas in die Brennerröhre. Unter dem Trichterrande, auf der Schraubenspindel aufgeschraubt, befindet sich ferner eine auf- und abdrehbare kreisrunde Platte; die Schraubenspindel selbst, welche im Fusse des Brenners befestigt ist, hat am unteren Ende zwei

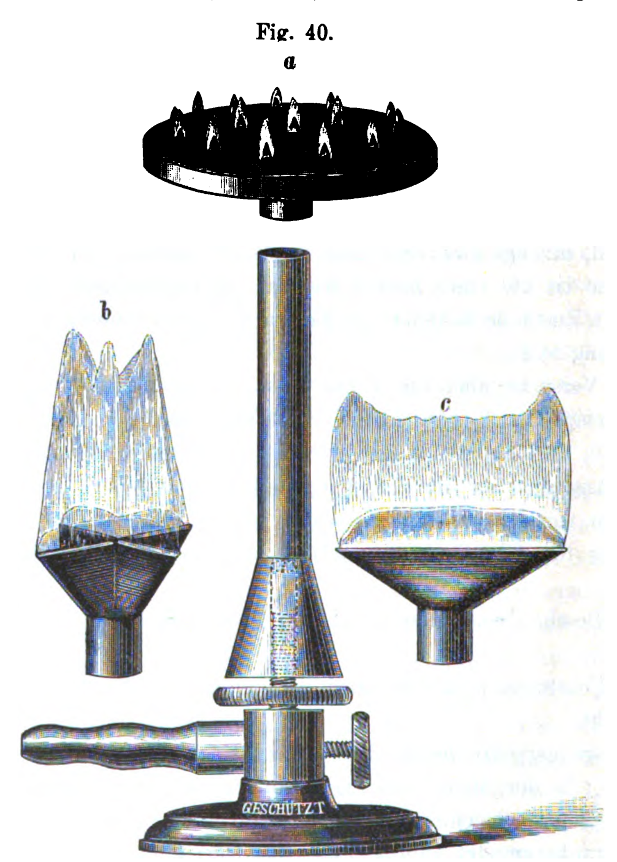
---

1) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **45**, 281.

seitliche Oeffnungen. Durch die eine strömt das von der Gasleitung kommende Gas, durch die andere, der ersteren gerade gegenüber liegende Oeffnung, geht eine verstellbare, horizontal liegende Schraubenspindel, durch deren Spitze der Gaszufluss regulirt werden kann.

Tritt nun das Gas durch den Fuss und die innere hohle Schraubenspindel in die Brennerröhre, so wird, falls das trichterförmige Ende des

Fig. 40.



Brennerrohres durch die Platte verschlossen ist, das aus der Brennerröhe entsteigende Gas beim Anzünden, eine gelb leuchtende Flamme geben. Erhält diese Luftregulirungsplatte durch Hinabschrauben eine tiefere Stellung, dann strömt von allen Seiten Luft in das trichterförmige Ende des Brennerrohres, wodurch aus der gelb leuchtenden Flamme eine theilweise blau leuchtende, dann nur eine blau leuchtende entsteht, und durch

die tiefste Stellung der Platte endlich werden die Flammencomponenten so weit von einander getrennt, dass die innere Flamme als eine lebhaft grün gefärbte, knapp über der Mündung des Brennrohres gestellt, erscheint; durch die Drehung der Luftregulirungsplatte werden somit die Flammencomponenten innerhalb der Flammenhöhe beliebig einander genähert, oder von einander entfernt, wodurch niedrigere oder höhere Heizeffecte erzielt werden können.

Die in Fig. 40 verzeichneten drei Aufsätze a, b und c bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

Der hier beschriebene Brenner wurde nach folgenden Dimensionen hergestellt:

Die Brennerröhre hat eine Länge von 10 *cm*; der cylindrische Querschnitt derselben beträgt 10 *mm*; der Rand der trichterförmigen Erweiterung 2,5 *cm*, und die Luftregulirungsplatte 3 *cm* im Durchmesser. Die Gasausströmungsöffnung erreicht im Brennrohre die Höhe von 2 *cm* und ist 4 *mm* lang und 0,5 *mm* breit, während die Gaseinflussöffnung im Durchmesser 3,5 *mm* beträgt.

Auf die von dem Standpunkte der vorstehenden Betrachtung der Flamme ausgegebene Kritik der verschiedenen, sonst in Vorschlag gebrachten Gasbrenner, welche sich in dieser Arbeit findet, können wir nicht im einzelnen eingehen, verfehlen aber nicht, auf dieselbe hier speciell hinzuweisen.

Eine Wage zur Bestimmung procentischer Gewichtsveränderung beim Abdampfen, Trocknen, Rösten etc., welche G. W. Barth[1]) angibt, besteht aus einem auf einer Säule ruhenden Balken, dessen eine Hälfte in 100 Theile eingetheilt ist, und an welchem sich ein verschiebbares schalenförmiges Gegengewicht befindet. An dem anderen Arm des Balkens ist eine zur Aufnahme der Substanz dienende Schale angebracht.

Mittelst eines an dem eingetheilten Arm befestigten Stellgewichts wird das Gewicht der Schale ausgeglichen, alsdann das Gegengewicht auf den Theilstrich 100 gestellt und der zu untersuchende Körper in seinen Behälter geschüttet. Das schalenförmige Gegengewicht wird mit Schrot belastet und die Wage zum Einspielen gebracht.

Die Schale mit der Substanz wird nun der gewünschten Einwirkung, meist Erhitzung, ausgesetzt. Tritt hierdurch Gewichtsverlust ein, so stellt man das Gleichgewicht durch Verschieben des schalenförmigen

[1]) D. R. P. No. 56833 durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 460.

Gegengewichtes wieder her und kann an dessen Stellung den Procentgehalt an nicht verflüchtigter Substanz ablesen.

Einen heizbaren Vacuumexsiccator hat J. W. Brühl[1]) construirt. Der transportable Luftpumpenteller enthält ausser der mittleren, zur Evacuirung dienenden Durchbohrung noch zwei seitliche Durchbohrungen, durch welche die Röhren des Heizkörpers hindurch geführt sind. Diese Messingröhren sind in ein kreisrundes, etwa 15 *cm* im Durchmesser haltendes und 1 *cm* hohes Kästchen von etwa 2 *mm* starkem Rothkupferblech hart eingelöthet. Innerhalb des Kästchens sind mehrere Stützen durch Hartloth befestigt, welche sich als nothwendig erwiesen haben, um das Auseinanderreissen des Kästchens beim Evacuiren der Glocke zu verhindern. Die beiden Messingröhren sind etwa 12 *cm* lang, so dass sich das Kupferkästchen etwa 7—8 *cm* über der Grundplatte des Exsiccators befindet und ein Tischchen bildet, auf welches die zu erhitzenden Gegenstände gestellt werden, während unter dasselbe auf die Bodenplatte des Exsiccators ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure oder einem anderen Absorptionsmittel für Wasserdampf gestellt wird. Die Dichtung der Röhren in dem Luftpumpenteller geschieht mittelst Kautschukstopfen und darauf gesetzter Messingflanschen. Der Teller soll selbst bei längere Zeit fortgesetztem Durchleiten von Wasserdampf durch die Heizvorrichtung nur sehr wenig erwärmt werden. Die Heizung des hohlen Tischchens geschieht, indem entweder erwärmte Luft, warmes Wasser oder Dämpfe hindurchgeleitet werden.

Auf den Luftpumpenteller wird, wie bei gewöhnlichen Vacuumexsiccatoren, eine Glasglocke aufgesetzt.

Ein Colorimeter, das besonders für Rübensäfte bestimmt ist, haben H. Pellet und A. Demichel[2]) construirt.

Dasselbe besteht aus zwei gleich langen, neben einander liegenden horizontalen Röhren, von denen die eine zur Aufnahme der helleren Vergleichslösung dient. Auf die andere Röhre ist ein im Verhältniss zum Inhalt der Röhre ziemlich grosser Trichter aufgesetzt, durch welchen 10—20 *cc* der dunkleren Lösung eingebracht werden. Durch Zufügen gemessener Wassermengen und Mischen mittelst Luftdurchblasens, wird die dunklere Lösung soweit verdünnt, dass in beiden Röhren gleicher

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 2457.

2) Bull. de l'association belge des chimistes **5**, 350.

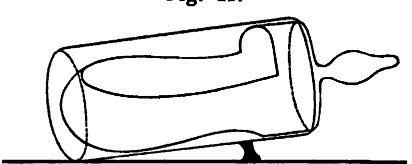
Farbenton vorhanden ist. Vor den beiden Röhren ist ein Spiegel angebracht, der das Licht in dieselben hineinwirft.

Zur Entwicklung von Gasen hat C. G. Moor[1]) einen Apparat beschrieben, der auf dem Princip der Döbereiner'schen Zündmaschine beruht. Statt des compacten Zinkblocks hängt der zur Entwicklung dienende feste Körper in einem siebartigen Gefässchen in einer oben mit Hals versehenen Glocke, welche in ein weiteres, cylindrisches, zur Aufnahme der Säure dienendes Gefäss gestellt wird.

Durch den Hals der Glocke ist mittelst eines Korks eine Gasentwicklungsröhre mit Hahn eingesetzt. Dieselbe ist unten hakenförmig umgebogen und dient so dazu, das oben erwähnte Sieb an Platindrähten aufzuhängen.

Ein neues Wägefläschchen hat C. Mangold[2]) beschrieben. Der Verfasser bezweckt damit den Uebelstand zu beseitigen, den die gewöhnlichen Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel beim Abwägen feinpulvriger Körper dadurch zeigen, dass beim Ausgiessen leicht an der Schliffläche etwas von dem Pulver hängen bleibt und beim Einsetzen des Stöpsels nach aussen gedrängt wird, so dass es der Zurückwägung entgeht.

Fig. 41.



Die Fig. 41 stellt das neue Fläschchen dar. Der löffelartige Stopfen desselben dient zur Aufnahme der Substanz. Bei Bestimmung des hygroskopischen Wassers öffnet man den Stopfen nur ein wenig. Dadurch, dass die Substanz mehr ausgebreitet liegt, soll ein rascheres Trocknen möglich sein.

Einen neuen Fettextractionsapparat haben J. T. Willard und G. H. Failyer[3]) construirt. Die Verfasser heben hervor, dass die Anwendung von Korkstopfen durchaus zu verwerfen sei, da selbst durch

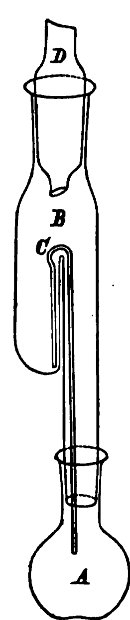
1) Chem. News **64**, 220.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 441.

3) Journal of analytical and applied Chemistry **5**, 436; von den Verfassern eingesandt.

100 stündige Extraction mit Aether die harzartigen Bestandtheile des Korkes nicht völlig zu entfernen sind, und in dem Maasse als der Kork von diesen Substanzen befreit wird, seine Elasticität und Dichte abnimmt. Ferner strebten Willard und Failyer danach, unter Beibehaltung des bei dem bekannten Soxhlet'schen Extractionsapparate benutzten Systems der intermittirenden Absaugung durch einen Heber, eine einfacher herzustellende und weniger zerbrechliche Form für den Apparat zu finden, wie die der bisher gebräuchlichen Vorrichtungen.

Fig. 42.



Der Apparat ist in Fig. 42 dargestellt.

Er besteht aus der Flasche A, dem Rohr B, dem Rohr D und dem Heber C. A enthält etwa 100 *cc* und wiegt ungefähr 20 *g*. In A ist das Rohr B eingeschliffen. Dasselbe hat einen kurzen Ansatz, in welchen man auf einem entfetteten Filter die Substanz bringt. Der etwa 2 *mm* weite Heber ist an seiner Biegung etwas enger, so dass durch Carpillarwirkung ein Entleeren des Ansatzes stattfindet, sobald derselbe gefüllt ist, trotzdem die Biegung des Hebers etwas höher liegt. Das Condensationsrohr D ist in B eingeschliffen und mündet oben in einen Kühler gewöhnlicher Form.

Die Verfasser heben hervor, dass ihr Apparat vor der Veröffentlichung von J. T. Crawley[1]), in welcher ein sehr ähnlicher Apparat beschrieben ist, bereits construirt war.

Eine Quecksilberpipette hat V. Dvorak[2]) construirt, da sich in Pipetten gewöhnlicher Form Quecksilber nicht gut ansaugen lässt. Die Vorrichtung ist durch Fig. 43 (Seite 435) veranschaulicht.

Taucht man f in Quecksilber und saugt man bei a, so tritt Quecksilber in die Erweiterung b, so dass dasselbe dann leicht transportirt werden kann. Durch Neigen der Pipette fliesst das Quecksilber wieder aus. Bei Entnahme von nur wenig Quecksilber wird die Vorrichtung

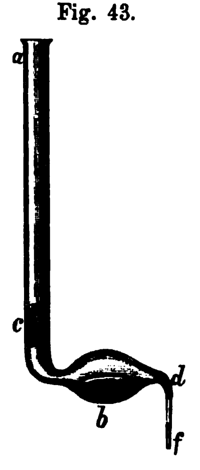
---

1) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 607.

2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **11**, 338.

nur so weit geneigt, dass eben Quecksilber in die Auslaufspitze tritt und dann bei a geblasen. Der Baumwollpfropf bei c soll ein Eindringen von Staub oder von mitgerissenen Quecksilbertheilchen in den Mund beim Aufnehmen verschütteten Metalls verhindern.

Fig. 43.



Aus schwer zugänglichen Spalten kann man Quecksilbertröpfchen durch einen amalgamirten Zinkdraht oder zugespitzten Streifen Zinkblech entfernen.

Eine neue Methode zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure hat G. S. Newth[1]) angegeben. Das Princip derselben ist Wasserstoff und Brom als Gasgemisch über eine durch Elektricität zum Glühen gebrachte Platinspirale zu leiten. Hierbei findet directe Vereinigung beider Elemente statt.

Der Apparat ist sehr einfach und besteht aus einer Glasröhre, deren beide Enden mittelst durchbohrter Korkstopfen verschlossen sind. Jeder Korkstopfen trägt eine kleine Gasentbindungsröhre und ausserdem die Drähte zur Verbindung des den elektrischen Strom liefernden Apparates und der im Glasrohr befindlichen Spirale. Von den Gasentwicklungsröhrchen dient das eine zur Zuleitung des Gasgemisches, während das andere mit einer oder mehreren mit Wasser gefüllten Flaschen zur Absorption der Säure in Verbindung steht.

Der von einem beliebigen Gasentwicklungsapparat kommende Wasserstoff geht durch eine kleine Waschflasche mit Brom. Letztere wird zweckmässig auf 60^0 erwärmt, da unter diesen Umständen ein günstiges Mischungsverhältniss der Gase erzielt wird. Man füllt die Röhre erst vollständig mit dem Gase bis die Luft verdrängt ist und bringt sodann die Spirale zum Glühen, worauf sofort die Bildung von Bromwasserstoff eintritt.

Um ein von elementarem Brom freies Gas zu erhalten und eine Reinigung mit Hülfe von Phosphor umgehen zu können, ist dafür Sorge zu tragen, dass immer ein Ueberschuss von Wasserstoff vorhanden ist. Es lässt sich dies daran erkennen, dass die Dämpfe in dem Rohre hinter der Spirale ganz farblos sind.

Bei sehr lebhaftem Gang des Gasstromes zeigt sich bisweilen in der Röhre vor der Spirale ein kleines Flämmchen, doch schlägt das-

---

[1]) Chem. News **64**, 215.

selbe nicht bis zu der Waschflasche zurück. Vorsichtshalber kann man, um dies noch sicherer zu verhüten, in die Gaszuleitungsröhre ein Bäuschchen Glaswolle bringen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber.**

Ueber neue Methoden der quantitativen Analyse liegen von A. Baumann[1]) verschiedene Arbeiten vor, bei welchen das in der analytischen Chemie immer häufiger in Gebrauch kommende Wasserstoffsuperoxyd Verwendung findet.

Ueber die Zersetzung, welche sich bei der Einwirkung von Chromsäure oder einem chromsauren Salz auf Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von freier Säure vollzieht, herrschten bisher zum Theil sich widersprechende Ansichten. Die genaue Kenntniss dieser Reaction hat für die analytische Chemie eine erhöhte Bedeutung gewonnen, nachdem A. Carnot[2]) dieselbe zur Bestimmung der Chromsäure in Anwendung gebracht hat. Ebenso ist die genannte Reaction weiter zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds empfohlen worden, doch haben bereits A. H. Allen[3]) und G. Lunge[4]) darauf aufmerksam gemacht, dass sich der Gehalt einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Chromsäure nicht genau feststellen lässt, weil die Reaction bei überschüssiger Chromsäure nicht glatt und vollständig verläuft.

Nach H. Aschoff[5]) wird bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine saure Lösung von Kaliumbichromat so viel Sauerstoff entbunden, dass auf ein Molecül Kaliumbichromat 8 Atome Sauerstoff entfallen.

Dagegen fand Berthelot[6]), welcher sich in neuerer Zeit ein-

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 135, 203 und 328; vom Verfasser eingesandt.

2) Diese Zeitschrift **29**, 335.

3) Journal of the society of chemical industry **4**, 178. — Diese Zeitschrift **26**, 61.

4) Die chemische Industrie **8**, 161. — Diese Zeitschrift **26**, 61.

5) Journ. für prakt. Chemie **81**, 403.

6) Compt. rend. **108**, 24, 157 und 477.

gehender mit dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Chromsäure beschäftigte, dass eine derartige Zersetzung nur dann eintritt, wenn man die Chromsäurelösung in die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds einfliessen lässt. Verfährt man umgekehrt und giesst das Wasserstoffsuperoxyd allmählich in die Chromsäure, so sollen nur 6 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden.[1])

Nach zahlreichen, von Baumann und H. Lübcke ausgeführten Versuchen treffen die Angaben Berthelot's nicht zu, wenn man in stark verdünnten Lösungen bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure arbeitet und die auf einander reagirenden Substanzen sofort mischt.

Dagegen bestätigen Baumann und Lübcke die Angaben Aschoff's.

Es erfolgt somit die Reaction zwischen Chromsäure und überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in stark verdünnter und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzter Lösung nach den folgenden Gleichungen:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O + Cr_2O_7;$$
$$Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + 4\,H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 8\,O.$$

Die Chromsäure geht also zunächst in Ueberchromsäure über, und erst diese wird durch das Wassertoffsuperoxyd zu Chromoxyd reducirt, wobei die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammt.

Auf zwei Molecüle Chromsäure oder ein Molecül Bichromat entwickeln sich also 8 Atome Sauerstoff, und 1 *g* Chromsäure (CrO_3) liefert 0,6363 *g* Sauerstoff oder 445,3 *cc* Sauerstoff bei 0° C. und 760 *mm* Barometerstand. Hierbei ist es vollständig gleichgültig, ob das Wasserstoffsuperoxyd zu der Chromsäurelösung oder diese zu dem Superoxyd gegeben wird.

Nachdem die Art der Zersetzung der Chromsäure für alle Fälle zweifellos festgestellt war, welche bei den in der Folge zu beschreibenden

---

[1]) Im Uebrigen liefern die Angaben Berthelot's eine Bestätigung der Versuche von G. E. Davis, dass neutrale Kaliumbichromatlösung Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden, und zwar werden nach Berthelot unter geeigneten Bedingungen unbegrenzte Quantitäten Wasserstoffsuperoxyd durch eine geringe Menge Kaliumbichromat unter Sauerstoffabspaltung zerlegt. Es bildet sich während des Verlaufs der Reaction eine intermediäre, aus Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure und Chromoxyd bestehende braungelbe, unlösliche Verbindung, welche rasch Sauerstoff abgibt und das Bichromat regenerirt.

Methoden in Betracht kommen, hat sich die Möglichkeit eröffnet, eine grössere Anzahl von Stoffen gasvolumetrisch zu bestimmen.

Bei diesen gasvolumetrischen Bestimmungen legt Baumann bezüglich des anzuwendenden Apparats besonderen Werth darauf, dass sowohl die Gasmessröhre als auch das Entwicklungsgefäss unter Wasser stehen. Derselbe empfiehlt daher, wie bereits früher bei der Werthbestimmung des Braunsteins nach der gasvolumetrischen Methode [1]), das Azotometer nach P. Wagner [2]). Baumann [3]) verwendet auch eine Abänderung des Wagner'schen Apparats, welche sich durch besonders einfache Construction auszeichnet. Der Verfasser vermeidet die Anwendung von Reductionsinstrumenten aller Art, da dieselben die Analyse in ganz unnöthiger Weise compliciren und doch keine absolute Sicherheit für die richtige Berechnung der Resultate gewähren. Am zweckmässigsten erweist sich die Ausarbeitung genauer Specialtabellen und sind solche für die in Folgendem beschriebenen Methoden zum Theil bereits von H. Lübcke [4]) berechnet worden.

1. Bestimmung der Chromsäure.

Man bringt die Chromsäure enthaltende Flüssigkeit, welche nicht zu concentrirt sein darf, und deren Volumen 10 bis 50 *cc* betragen soll, mit 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in den weiteren Raum des Entwicklungsgefässes. Das eingeschmolzene Glascylinderchen beschickt man mit 5 bis 10 *cc* käuflichem Wasserstoffsuperoxyd. Nachdem das Entwicklungsgefäss 10 bis 15 Minuten in Wasser von Zimmertemperatur gestanden hat, und das Wasser in der U-Röhre des Messapparats in beiden Schenkeln gleich hoch, und zwar in der Messröhre genau auf 0 einsteht, giesst man das Wasserstoffsuperoxyd in die Chromsäurelösung.

Man lässt nun Wasser aus dem Messapparate abfliessen und sorgt dafür, dass während der Gasentwicklung die Flüssigkeit in der nicht eingetheilten Röhre etwas tiefer steht. Man schüttelt kräftig um, hält während des Schüttelns den Hahn über dem Entwicklungsgefäss geschlossen und öffnet ihn nur auf kurze Zeit, immer nach etwa $^1/_2$ Minute dauerndem Schütteln, bis die grösste Menge Sauerstoff sich entbunden

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 225.

2) Diese Zeitschrift **13**, 383 und **15**, 250.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 337.

4) Inaugural-Dissertation, München 1891; vom Verfasser eingesandt. — Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 142.

hat. Fast die ganze Menge desselben wird schon in den beiden ersten Minuten frei. Um den letzten Rest (etwa 1 *cc*) auszutreiben, ist noch ein 5 bis 6 Minuten anhaltendes, kräftiges Schütteln nothwendig. Wenn sich keine Volumenvermehrung in der Gasmessröhre mehr bemerklich macht, stellt man das Entwicklungsgefäss in den Wasserbehälter zurück und liest nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten, nach Gleichstellung des Wasserniveaus in den Röhren des Messapparates, das entwickelte Gasvolumen ab.

Man reducirt die abgelesene Gasmenge auf 0^0 und 760 *mm* Barometerstand durch eine einzige Multiplication mittelst der von Baumann berechneten »Tafeln zur Gasometrie« (München, Rieger). Wird die erhaltene Zahl noch mit 2,246 multiplicirt, so erfährt man das gesuchte Gewicht der Chromsäure (CrO_3) in Milligrammen, da 1 *cc* Sauerstoff 2,246 *mg* CrO_3 entspricht.

Man kann auch die Tabelle von L. Vanino[1]) benutzen. Man hat alsdann zunächst das abgelesene Sauerstoffvolumen mit der Tabellenzahl und hierauf das Product mit 1,5716 zu multipliciren, da 1 *mg* Sauerstoff 1,5716 *mg* Chromsäure entspricht.

Die nach dieser Methode von dem Verfasser erhaltenen Analysenresultate sind sehr befriedigend.

Die Bestimmung der Chromsäure auf gasvolumetrischem Wege kann auch mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure ausgeführt werden. Die Menge der freien Salzsäure für einen Versuch darf jedoch 4 *cc* verdünnte Salzsäure (1:2) auf 40 *cc* verdünnte Chromsäurelösung nicht überschreiten, da sonst durch Chlorentwicklung Fehler entstehen und mehr Gas entwickelt wird, als dem theoretischen Werth entspricht.

Die Anwesenheit von Salpetersäure schadet nicht, wenn ihre Menge 0,2 *g* in der zu untersuchenden Lösung nicht übersteigt. Grössere Mengen setzen die Resultate herab, indem auf 1 Molecül Bichromat nur 7 bis 7,5 Atome Sauerstoff frei werden.

Nach Lübcke wird der nachtheilige Einfluss von Salzsäure und Salpetersäure durch die Gegenwart von freier Schwefelsäure abgeschwächt.

Essigsäure und Bernsteinsäure beeinträchtigen die Reaction nicht. Solche organischen Substanzen, welche durch Chromsäure leicht oxydirt werden (Weinsäure, Oxalsäure, Zucker, Alkohol), schliessen selbstverständlich eine genaue Bestimmung der Chromsäure aus oder machen sie ganz unmöglich.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 81.

Durch die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure wird es auf bequeme Weise möglich, den Titer einer Kaliumbichromatlösung festzustellen ohne weitere Zuhülfenahme einer Wage oder von titrirten Flüssigkeiten. Hierbei hat man zu berücksichtigen, dass nicht aller Sauerstoff, der entwickelt wird, aus der Chromsäure stammt. Vielmehr sind von den 8 Sauerstoffatomen, welche aus einem Molecül Bichromat frei werden, nur 3 auf den Oxydationswerth der Kaliumbichromatlösung zu setzen.

Man findet deshalb den Titer einer solchen Lösung, wenn man das entwickelte Gasvolumen zunächst mit 0,375 multiplicirt und dann das Volumen mittelst der Tabelle von Vanino auf Gewicht umrechnet.

2. Bestimmung des Chromoxyds.

Die vorstehende Bestimmungsmethode für Chromsäure kann auch für die genaue Bestimmung des Chromoxyds Verwendung finden, weil es nicht schwer ist, das Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass man sich zur Oxydation der Chromoxydsalze am besten des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung bedient. Nach erfolgter Oxydation wird das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen der alkalischen Flüssigkeit vollkommen zerstört und nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure die Chromsäure gasvolumetrisch bestimmt.

Bei der Untersuchung des Chromeisensteins vermeidet man das Mineral durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufzuschliessen, weil grössere Mengen Salpetersäure die genaue Bestimmung der Chromsäure beeinträchtigen.

Man bedient sich dagegen zweckmässig des Verfahrens von L. P. Kinnicutt und G. W. Patterson[1]), wobei man jedoch nach dem Glühen des Minerals mit kohlensaurem Natron und Baryumsuperoxyd die Zersetzung nicht mit Salzsäure, sondern mit Schwefelsäure vornimmt.

3. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Bestimmung der Schwefelsäure kann auf indirectem Wege nach L. W. Andrews[2]) und H. Quantin[3]) in der Weise erfolgen, dass man eine der Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure bestimmt.

---

1) Diese Zeitschrift **29**, 596.

2) Diese Zeitschrift **29**, 684.

3) Diese Zeitschrift **30**, 712.

Diese indirecte Bestimmung der Schwefelsäure kann nach Baumann auch leicht auf gasvolumetrischem Wege ausgeführt werden. Hierbei kommt gleichfalls eine Lösung von Baryumchromat in Salzsäure zur Verwendung.

Man bringt die zu untersuchende schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, welche nicht zu viel überschüssige Salzsäure und nur sehr geringe Mengen Salpetersäure und Nitrate enthalten darf, in ein 100 *cc* fassendes Messkölbchen und fällt mit einer Lösung von Baryumchromat in Salzsäure in der Kälte aus. Man schüttelt um, lässt kurze Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) stehen, verdünnt bis auf etwa 90 *cc* mit Wasser, versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, füllt zur Marke auf und filtrirt nach dem Umschütteln durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter. Von dem Filtrat bringt man 25 bis 60 *cc* (je nach der Menge der Chromsäure) in das Gasentwicklungsgefäss des Azotometers, setzt 10 *cc* Schwefelsäure zu und bestimmt nun die Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd auf die bereits beschriebene Weise. 1 *cc* Sauerstoff von 0^0 und 760 *mm* Barometerstand entspricht 1,787636 *mg* SO_3, oder 1 *mg* Sauerstoff entspricht 1,2509 *mg* SO_3.

Bei Flüssigkeiten, welche Kupfersalze enthalten, muss so viel Ammoniak bei der Neutralisation zugesetzt werden, dass der anfänglich entstehende Kupferniederschlag wieder in Lösung geht; statt 10 *cc* Schwefelsäure wendet man dann zur Bestimmung 20 *cc* an.

Das zu verwendende Baryumchromat muss vor dem Gebrauche mehrmals mit Wasser ausgekocht und alsdann so lange ausgewaschen werden, bis das letzte Waschwasser mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt.

Die Genauigkeit der Methode wird von dem Verfasser durch Beleganalysen dargethan.

Da die Methode gerade bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen von Schwefelsäure vorzügliche Resultate liefert, dürfte sich dieselbe besonders für die Bestimmung dieser Säure im Wasser, speciell im Trinkwasser, eignen. In Aschen und solchen Substanzen dagegen, welche viel Phosphorsäure enthalten, kann die Bestimmung nicht direct in salzsaurer Lösung vorgenommen werden, weil sich bei dem Neutralisiren mit dem chromsauren Baryt auch phosphorsaurer Baryt ausscheidet.

Man muss deshalb die Phosphorsäure vor der Bestimmung entfernen, was in der Asche durch Auskochen mit Wasser und Verwendung der wässerigen Lösung oder durch einfaches Neutralisiren der salzsauren

Lösung in ausreichender Weise gelingt. Ist die Phosphorsäure in Form von Alkalisalz vorhanden, so fällt man dieselbe durch Magnesiamischung aus. Zu bemerken ist hierbei, dass diese Vorsichtsmaassregel nur bei Anwesenheit grösserer Mengen Phosphorsäure nöthig ist. Sehr geringe Mengen sind dagegen ohne Einfluss auf die Genauigkeit der Analyse.

4. Bestimmung des Bleis.

Die Zersetzung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd lässt sich auch zur Bestimmung verschiedener Elemente verwerthen, welche, wie Blei, Wismuth und Baryum, mit der Chromsäure in Wasser unlösliche Salze bilden. Die betreffenden Versuche sind von A. Baumann und G. Hauck ausgeführt worden.

Zur Bestimmung des Bleis versetzt man die betreffende Lösung zunächst mit essigsaurem Natron, theils um die etwa vorhandene freie Salpetersäure zu entfernen, theils um die bei der nachherigen Behandlung mit Bichromat frei werdende Säure zu binden. Die Menge des zuzusetzenden Natriumacetats richtet sich nach der Quantität der vorhandenen freien Säuren. In den meisten Fällen werden 1 bis 2 *g* genügen; ein grosser Ueberschuss von Natriumacetat gefährdet jedoch die Genauigkeit der Bestimmung nicht.

Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und fügt allmählich eine Lösung von Kaliumbichromat zu, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Ein allzu grosser Ueberschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden. Man filtrirt das Bleichromat ab und wäscht es mit Wasser aus. Hierauf breitet man das Filter auf einer kleinen Glasplatte aus und spritzt den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure vom Filter direct in den weiteren Raum des Gasentwicklungsgefässes. In den kleinen eingeschmolzenen Glascylinder dieses Gefässes bringt man 5 bis 6 *cc* etwa 2 procentigen Wasserstoffsuperoxyds, verbindet das Entwicklungsgefäss mit dem Gasmessapparat, vermischt und schüttelt nach dem Temperaturausgleich die beiden Flüssigkeiten in der früher beschriebenen Weise.

Das abgelesene Sauerstoffvolumen reducirt man auf 0^0 und 760 *mm* Barometerstand und multiplicirt die erhaltene Zahl mit 4,9776. Man erhält so das gesuchte Gewicht von Bleioxyd in Milligrammen. Denn 1 *cc* Sauerstoff = 4,9776 *mg* PbO (Atomgewicht von Pb = 206,4).

Da nämlich 1 Molecül Chromsäure $Cr O_3$ sich mit 1 Molecül Bleioxyd zu Bleichromat vereinigt und das Molecül Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd 4 Atome Sauerstoff entwickelt, so zeigen 4 Atome frei gewordenen Sauerstoffs auch 1 Molecül Bleioxyd an, d. i. $4 \times 15{,}96$ Gewichtstheile Sauerstoff = 222,36 Gewichtstheile Bleioxyd. Hieraus berechnet sich die Zahl 4,9776 unter der Annahme, dass 1 *cc* Sauerstoff 1,42908 *mg* wiegt.

Wie ersichtlich, gründet sich die gasvolumetrische Bestimmung des Bleis vorzüglich auf die Fähigkeit des Bleichromats von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt zu werden, unter Bildung von Bleisulfat und freier Chromsäure, welche dann mit Wasserstoffsuperoxyd die 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Gas entwickelt.

Es ist jedoch zu beachten, dass diese Zersetzung des Bleichromats in wünschenswerther Schnelligkeit nur bei geringen Mengen des Bleiniederschlags vor sich geht. Bei grösseren Mengen (von 200 *mg* Bleichromat) thut man gut, das Bleichromat erst mehrere Stunden mit der verdünnten Schwefelsäure zu digeriren, bevor man die gasvolumetrische Bestimmung vornimmt. Sonst ist man bei der Bestimmung selbst gezwungen, 15 bis 20 Minuten zu schütteln, bis die Analyse vollendet ist.

Einfacher und schneller noch, als auf directem Wege, bestimmt man das Blei durch Differenz mit einer beliebigen Kaliumbichromatlösung, deren Gehalt durch eine gasvolumetrische Bestimmung sich sehr rasch feststellen lässt, und es ist daher die indirecte Methode besonders dann zu empfehlen, wenn mehrere Analysen nach einander ausgeführt werden sollen, oder wenn grössere Mengen Blei in einer Flüssigkeit zu bestimmen sind.

Man bringt zur Ausführung der indirecten Analyse die bleihaltige Flüssigkeit, welche nur sehr wenig überschüssige Salpetersäure enthalten darf, in ein 100 *cc* fassendes Messkölbchen, verdünnt mit Wasser bis zu etwa 50 *cc*, setzt essigsaures Natron (etwa 1 *g*) zu und fällt mit einer genau abpipettirten Menge Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalt in der Hitze, so dass die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint. Nun lässt man erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und verwendet vom Filtrate 30 bis 50 *cc* nach Zusatz von 10 *cc* verdünnter Schwefelsäure zur gasvolumetrischen Bestimmung. Die Resultate, welche man mit beiden Methoden erhält, sind sehr genau, wie die von den Verfassern mitgetheilten Beleganalysen zeigen.

5. Bestimmung des Wismuths.

Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Wismuths erscheint das orangerothe Wismuthchromat von der Zusammensetzung $(BiO)_2 Cr_2O_7$ am geeignetsten. Dasselbe entsteht, wenn man eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine heisse Lösung von Kaliumbichromat eingiesst [1]).

Zur Ausführung wird die wismuthhaltige Flüssigkeit, welche nur sehr geringe Mengen freier Salpetersäure enthalten darf, in eine warme Auflösung von Kaliumbichromat unter Umrühren eingegossen, mit der Vorsicht, dass das Bichromat in geringem Ueberschuss vorhanden bleibt. Der hierbei entstehende Niederschlag muss durch seine ganze Masse orangegelb sein und so dicht, dass die überstehende, rothgelbe Flüssigkeit sich in kürzester Frist geklärt hat. Erscheint der Niederschlag jedoch mehr eigelb, so muss noch etwas Bichromat zugesetzt werden. Man kocht nun etwa 10 Minuten (oder stellt in ein kochendes Wasserbad), filtrirt den Niederschlag, der sich rasch absetzt, und wäscht durch Kochen und Decantiren mit heissem Wasser aus. Hierauf löst man das Wismuthchromat wieder in wenig verdünnter Salzsäure und spült die Lösung in den weiteren Raum des Gasentwicklungsgefässes; auch die am Filter haftenden Theile des Niederschlags lassen sich leicht mit verdünnter Salzsäure (ähnlich wie bei der Bestimmung des Bleis) in das Gasentwicklungsgefäss abspritzen. Man gibt noch 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zur Chromatlösung, bringt in den kleinen Glascylinder 5 bis 10 *cc* Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt die Chromsäure durch Mischen und Schütteln der Flüssigkeiten gasvolumetrisch.

Da nach der oben stehenden Formel, welche auch $2 CrO_3, Bi_2O_3$ geschrieben werden kann, auf 1 Molecül Wismuthoxyd 2 Molecüle Chromsäure kommen und diese letzteren mit Wasserstoffsuperoxyd 8 Atome Sauerstoff liefern, so sind $8 \times 15{,}96$ Gewichtstheile Sauerstoff $= 463{,}88$ Gewichtstheilen Wismuthoxyd (Atomgewicht von Bi $= 208$). Hieraus berechnet sich, dass 1 *cc* entwickelter Sauerstoff von 0^0 und 760 *mm* Barometerstand 5,192 *mg* Wismuthoxyd entspricht.

---

[1]) Wenn man dagegen die Wismuth enthaltende Flüssigkeit in eine Lösung von neutralem Kaliumchromat einfliessen lässt, so entsteht ein citronengelber, feinkrystallinischer Niederschlag, welcher nach der Formel $3 Bi_2O_3, 2 CrO_3$ zusammengesetzt ist.

Um aus dem abgelesenen Volumen Sauerstoff die Menge des Wismuthoxyds in Milligrammen zu erfahren, hat man also das Volumen zunächst auf 0° und 760 *mm* Barometerstand zu reduciren und die erhaltene Zahl mit 5,192 zu multipliciren.

Die Bestimmung des Wismuths lässt sich, wie die des Bleis, auch indirect ausführen, indem man das Wismuth mit abgemessener, überschüssiger Bichromatlösung von bekanntem Gehalt im 100 *cc*-Kölbchen in beschriebener Weise ausfällt, zur Marke auffüllt und in einem Theil des Filtrats die Chromsäure bestimmt. Die indirecte Methode ist bequemer und schneller, weil sie keine Sorgfalt beim Filtriren des Niederschlags erfordert und das Auswaschen desselben unnöthig macht.

Die von den Verfassern nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate sind sehr zufriedenstellend.

6. Bestimmung des Baryums.

Die Bestimmung des Baryts auf dem für Blei und Wismuth angegebenen Wege bietet gewisse Schwierigkeiten, da bei der Fällung einer neutralen Lösung von Chlorbaryum mit Kaliumbichromat Salzsäure frei wird und diese chromsauren Baryt in Lösung hält. Wird die Fällung mit neutralem Kaliumchromat vorgenommen, so wird von dem Barytniederschlage stets etwas Kaliumchromat mit niedergerissen, welches sich nur sehr schwer durch Auswaschen entfernen lässt. Sehr geeignet zur Verwendung erscheint dagegen Ammoniumchromat, welches zuerst von P. Schweitzer zur Fällung des Baryts vorgeschlagen und auch von R. Fresenius[1]) empfohlen worden ist.

Zur Ausführung der directen Bestimmung wird die in einem Becherglase befindliche Barytlösung zum Kochen erhitzt und nun eine Lösung von neutralem chromsaurem Ammon so lange zugesetzt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint. Man filtrirt das ausgeschiedene Baryumchromat ab, wäscht mit verdünnter Ammoniumchromatlösung die am Glase anhaftenden Theile, sowie den Niederschlag aus und benutzt schliesslich zum völligen Auswaschen des Baryumchromats stark verdünnte Ammoniaklösung. Man löst die im Becherglase noch haftenden Theile mit etwas verdünnter Salzsäure und spritzt den Niederschlag gleichfalls mit stark verdünnter, auf etwa 60° C. erwärmter Salzsäure (1:20) in den äusseren Raum des Gasentwicklungs-

[1]) Diese Zeitschrift **29**, 413.

gefässes. Hierdurch wird in der Regel die Gesammtmenge des Baryumchromats gelöst. Man bringt nun noch 10 *cc* Schwefelsäure in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes und bestimmt hierauf mit Wasserstoffsuperoxyd die freie Chromsäure in der bekannten Weise.

Das Baryumchromat besitzt eine dem Bleichromat analoge Zusammensetzung. Es entsprechen also auch 4 Atome entwickelten Sauerstoffs 1 Molecül Baryt oder $4 \times 15{,}96$ Gewichtstheile Sauerstoff 152,82 Gewichtstheilen BaO ($Ba = 136{,}86$). Hieraus berechnet sich, dass 1 *cc* Sauerstoff (entwickelt bei 0^0 und 760 *mm* Barometerstand) 3,42 *mg* Baryt anzeigt.

Die indirecte Methode, welche rascher zum Ziel führt, wird in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, indem man im 100 *cc*-Messkölbchen mit genau gemessener Menge einer neutralen Ammoniumchromatlösung, deren Gehalt gasvolumetrisch festgestellt ist, ausfällt, nach dem Erkalten zur Marke auffüllt, filtrirt und in einem gemessenen Theil des Filtrats die in Lösung verbliebene Chromsäure bestimmt.

Auch bei dieser Methode gelangten die Verfasser zu sehr günstigen Resultaten.

Weitere Methoden zur quantitativen Analyse hat Baumann auf das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Jod gegründet. Bekannt ist bereits, dass sich beim Zusammentreffen von Wasserstoffsuperoxyd mit Jod in wässriger und saurer Lösung Sauerstoff entwickelt. Diese Reaction verläuft jedoch nicht nach der Gleichung

$$J_2 + H_2O_2 = O_2 + 2\,HJ,$$

sondern ein einfacher Versuch lehrt, dass Jod in Wasser, ähnlich wie Mangandioxyd in Wasser und Kaliumbichromat in neutraler Lösung, eine grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, ohne selbst eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Dieser Vorgang lässt sich somit für die Bestimmung des Jods nicht verwerthen.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das Jod in alkalischer Lösung gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Löst man Jod in kalter, concentrirter Kali- oder Natronlauge, so bildet sich nach der gewöhnlichen Annahme jodsaures Alkali; nach C. F. Schönbein[1]) und Berthelot[2]) entsteht jedoch, analog der Einwirkung von Chlor und Brom, unterjodigsaures Alkali.

---

1) Journ. für prakt. Chem. **84**, 385.
2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 900.

Uebergiesst man eine Lösung von Jod in Kalilauge kurz nach der Einwirkung beider Körper mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht lebhaftes Aufbrausen durch den sich entwickelnden Sauerstoff, und die vorher gelb gefärbte Flüssigkeit wird plötzlich farblos. Hieraus geht hervor, dass in der Lösung kein jodsaures Kali, sondern unterjodigsaures Salz sich befand, welches analog den unterchlorigsauren Salzen Sauerstoff entwickelt.

Es reagirt also Jod ganz analog dem Chlor auf Kalilauge nach folgender Gleichung:

$$J_2 + K_2O = KOJ + KJ$$

und die Zersetzung der entstehenden Verbindungen verläuft ebenfalls analog der Zersetzung des Chlorkalks[1]):

$$KOJ + KJ + H_2O_2 = 2\,KJ + H_2O + O_2.$$

Nach der Theorie würden demgemäss wie in der wässerigen Lösung so auch in der alkalischen auf 2 Atome Jod 2 Atome Sauerstoff entwickelt.

Bei quantitativen Versuchen entwickelt sich indessen stets etwas weniger Sauerstoff, als die Theorie nach den angeführten Gleichungen verlangt. Diese Abweichung findet eine Erklärung in der leichten Zersetzbarkeit des unterjodigsauren Kalis. Bei dem Arbeiten mit dem Azotometer muss vor Beginn der Analyse das Gasentwicklungsgefäss stets einige Zeit in Wasser von Zimmertemperatur eingestellt werden, damit die Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen wird, welche bei dem Beschicken und Verschliessen des Gefässes stattfindet. Während dieser kurzen Zeit geht bereits ein Theil des unterjodigsauren Kalis in jodsaures Kali über und entzieht sich hierdurch der Bestimmung.

Um die Zeit der Einwirkung der Kalilauge auf das Jod möglichst zu verkürzen, brachte Baumann stark alkalisches Wasserstoffsuperoxyd mit neutraler Jodlösung zusammen. Bei diesen Versuchen ergaben sich auf 126,54 Theile Jod genau 15,96 Theile freien Sauerstoffes, also diejenige Menge, welche die angeführten Gleichungen verlangen.

Diese Reaction legt Baumann den folgenden Methoden zu Grunde.

7. Bestimmung des freien Jods.

Man bringt in den weiteren Raum des Entwicklungsgefässes die betreffende Lösung des Jods in Jodkalium, deren Volumen 40 bis 50 *cc*

---

1) G. Lunge, diese Zeitschrift **26**, 65 und **30**, 221.

betragen soll. In den eingeschmolzenen Glascylinder lässt man zunächst 5 *cc* Wasserstoffsuperoxyd mit einem Gehalt von etwa 2 % H_2O_2 einfliessen und hierauf 10 *cc* einer Kalihydratlösung, welche durch Auflösen von 1 Theil Kalihydrat in 2 Theilen Wasser bereitet wurde. Eine ausreichende Vermischung der Zersetzungsflüssigkeit bewirkt sich von selbst, indem die schwere Kalilösung auf das wässerige Superoxyd gegossen wird.

Nachdem nun das Entwicklungsgefäss verschlossen und ein Ausgleich der Temperaturerhöhung in bekannter Weise stattgefunden hat, lässt man Wasser aus der Messröhre abfliessen und versetzt die Flüssigkeit in dem Entwicklungsgefäss in drehende Bewegung, mit der Vorsicht, dass aus dem Glascylinderchen von der Zersetzungsflüssigkeit nichts verschüttet wird.

Wenn sich die Jodlösung in rascher Bewegung befindet, mischt man plötzlich die beiden Flüssigkeiten, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen, und schüttelt nun kräftig so lange, als noch eine Gasvermehrung an der Bürette sich wahrnehmen lässt. Die grösste Menge des Sauerstoffs entwickelt sich sofort in den ersten Secunden, und fährt man noch eine Minute mit dem Schütteln fort, so ist die Zersetzung vollständig beendet.

Hat man während des Schüttelns eine Berührung der Hand mit den Wandungen des Entwicklungsgefässes vermieden, was leicht zu bewerkstelligen ist, so kann das Gasvolumen bereits nach 5 Minuten abgelesen werden, weil die Reaction selbst mit ganz unbedeutender Temperaturveränderung vor sich geht. Länger als 30 bis 40 Minuten mit der Ablesung zu warten, ist nicht rathsam, da sich während dieser Zeit nicht allein die Temperatur des Wassers in den Kühlgefässen ändern kann, sondern auch öfters eine schwache Sauerstoffentwicklung sich bemerkbar macht, die durch eine allmähliche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in der alkalischen Lösung hervorgerufen wird.

Wenn man unterlässt, die Jodlösung vor der Zersetzung in lebhaft kreisende Bewegung zu bringen, so muss man, obgleich die Resultate bei langsamer Vermischung und bei Anwendung stark verdünnter Jodlösungen zuweilen auch genau ausfallen, doch einen Verlust an Sauerstoff bis zu 0,8 *cc* oder 1 m*g* gewärtigen. Ebenso tritt öfters Verlust ein, wenn das Jod in einer geringeren Menge Flüssigkeit gelöst ist, als die Vorschrift verlangt. Wer die Kalilauge viel verdünnter anwendet, als angegeben wurde, erhält zu hohe Resultate, indem das

Wasserstoffsuperoxyd eine Zersetzung der gebildeten Jodmetalle unter Sauerstoffentwicklung einleitet[1]).

Das abgelesene Gasvolumen wird auf 0^0 und 760 *mm* Barometerstand reducirt und das erhaltene Product mit 11,33 multiplicirt. Man erhält so das Gewicht des Jods in Milligrammen, da 1 *cc* Sauerstoff bei 0^0 und 760 *mm* Quecksilberdruck 11,33 *mg* Jod (J = 126,54) entspricht.

Die genaue Befolgung der gegebenen einfachen Vorschrift führt zu vollkommen exacten Resultaten, wie die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen beweisen.

Diese Methode lässt sich vortheilhaft zur Titerstellung von Jodlösungen verwerthen, da sich nach den Versuchen von Baumann das Jod auf gasvolumetrischem Wege eben so genau bestimmen lässt, wie durch Titration mit unterschwefligsaurem Natron und Stärkelösung. Die gasvolumetrische Bestimmung ist dabei in kürzerer Zeit und ohne Anwendung einer Wage ausführbar.

Um in einer Jodlösung, welche ungefähr die Stärke einer $^1/_{10}$-Normallösung besitzt, den Titer zu bestimmen, bringt man, genau abgemessen, 40 oder 50 *cc* in den äusseren Raum des Gasentwicklungsgefässes, in das Glascylinderchen die Zersetzungsflüssigkeit und schüttelt nach Temperaturausgleich unter den oben angeführten Vorsichtsmaassregeln.

Von verdünnteren Jodlösungen wendet man 60 bis 80 *cc* zur Titerstellung an.

Es ist bequem, bei dem Titriren mit Jod den Titer auf Wasserstoff zu berechnen, man benutzt zu diesem Zweck die Tabelle auf Seite 458 und 459. Da bei der gasvolumetrischen Jodbestimmung 1 J = 1 O = 1 H, so braucht man das entwickelte Gasvolumen nach Berechnung auf 1 *cc* Jodlösung nur mit dem Factor der Tabelle zu multipliciren, um sofort den Titer, auf Wasserstoff berechnet, zu erfahren. Um dann den Titer auf Jod, auf schweflige Säure, Blausäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. umzurechnen, hat man nur nöthig, die gefundene Zahl mit dem betreffenden Atomgewicht, beziehungsweise Aequivalentgewicht, zu multipliciren.

---

[1]) Vergl. auch Em. Schöne, Liebig's Ann. d. Chem. **195**, 228.

8. Bestimmung des gebundenen Jods und der Jodsäure.

Mit der Möglichkeit, das freie Jod genau auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen, ist zugleich die genaue Bestimmung des Jods in gebundenem Zustand in Jodiden und Jodaten gegeben. Denn es ist leicht, das Jod in freiem Zustande aus seinen Verbindungen auszuscheiden.

Zur Bestimmung des Jods in Jodiden destillirt man nach dem Vorgang von F. Mohr die Probe mit saurem schwefelsaurem Eisenoxyd, fängt das entweichende Jod in Jodkaliumlösung auf und schüttelt das Destillat mit dem alkalischen Wasserstoffsuperoxyd in der angegebenen Weise. Hierbei verfährt man am besten in der Art, dass man das Destillat auf ein bestimmtes Volumen (100 *cc*) auffüllt und die Bestimmung in einem Theil (50 *cc*) vornimmt, um mit dem Rest noch eine Controlanalyse ausführen zu können.

Um die Jodsäure zu bestimmen, setzt man zu der Flüssigkeit, welche die Jodate enthält, Jodkalium und hierauf einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure oder Salzsäure und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach der gasvolumetrischen Methode.

Wie die Jodsäure, so lassen sich auch andere Stoffe, welche aus Jodkalium Jod abscheiden, ohne Anwendung von unterschwefligsaurem Natron weit einfacher und in kürzerer Zeit als durch Titriren gasvolumetrisch bestimmen.

Mit in dieser Richtung angestellten Versuchen ist Baumann im Vereine mit Ch. Kestler noch beschäftigt, und stehen nähere Mittheilungen in Aussicht.

9. Bestimmung der freien Säuren; Acidimetrie ohne Normallauge.

Schon F. Mohr[1]) hat die Angabe gemacht, dass man freie Säure durch Jodkalium und jodsaures Kali bestimmen kann, da auch schwache Säuren die Jodsäure frei machen und diese mit Jodkalium Jod abscheidet. Auf ein Atom Säurewasserstoff wird hierbei ein Atom Jod in Freiheit gesetzt nach der Gleichung:

$$5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6J + 3H_2O + 6KCl.$$

Das freie Jod ist in bekannter Weise zu bestimmen.

---

1) F. Mohr, Titrirmethode, bearbeitet von A. Classen, 6. Aufl., S. 358.

Diese Methode, welche sich nicht einbürgern konnte, ist von J. Kjeldahl[1]) wieder in Anregung gebracht worden, als derselbe seine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern mittheilte. Kjeldahl[2]) kommt in einer späteren Veröffentlichung auf seinen Vorschlag zurück und empfiehlt zunächst die Natriumhyposulfitlösung dadurch für längere Zeit haltbar zu machen, dass man das Salz in frisch ausgekochtem Wasser löst und die Lösung vor Licht und Kohlensäure geschützt aufbewahrt. Die Natriumhyposulfitlösung stellt man zweckmässig auf eine Jodlösung von bekanntem Gehalt, oder man bereitet sich nach dem Vorgang von O. Knublauch[3]) eine Lösung von reinem schwefelsaurem Ammon (1 *g* in 100 *cc*) und unterwirft 10 *cc* dieser Lösung der Destillation mit Kalilauge unter Vorlegen einer bekannten Säuremenge. Der Titer der Hyposulfitlösung ergibt sich in letzterer Weise aus der Differenz, wenn man eine der bei der Destillation vorgelegten Säuremenge gleiche und das Destillat mit Jodkalium und Kaliumjodat versetzt und in beiden Fällen das abgeschiedene Jod mit der Hyposulfitlösung bestimmt.

Das Einstellen der Hyposulfitlösung direct auf Normalsäure in der Weise, dass man das durch letztere in einer Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kali in Freiheit gesetzte Jod bestimmt, liefert keine absolut richtigen Werthe, da die Reaction in verdünnten Lösungen nur allmählich vor sich geht. Diejenige Menge Jod, welche sich in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit abscheidet, ist von der Verdünnung der Flüssigkeit abhängig und nimmt mit weiterer Verdünnung zu. Es ist daher rathsam, bei den Titrationen stets das gleiche Flüssigkeitsvolumen anzuwenden, obschon der durch die verlangsamte Jodabscheidung bedingte Fehler nur sehr gering ist.

Kjeldahl empfiehlt bei den Bestimmungen des Ammoniaks durch Destillation die überschüssige Normalsäure in folgender Weise zurückzutitriren:

Nach Beendigung der Destillation verdünnt man das Destillat mit Wasser auf 100 *cc*, da nach dem oben Gesagten das Flüssigkeitsvolumen von Einfluss ist, und fügt alsdann 10 *cc* einer 5 procentigen Jodkaliumlösung, Stärkekleister und 2 *cc* einer 4 procentigen Kaliumjodatlösung

---

1) Diese Zeitschrift **22**, 377.
2) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet **2**, 193.
3) Diese Zeitschrift **21**, 161 und 165.

hinzu. Zur Bereitung des Stärkekleisters schreibt Kjeldahl vor, Kartoffelstärke eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Salzsäure zu digeriren, dieselbe hierauf durch Decantation auszuwaschen und zwischen Filtrirpapier zu trocknen. Die so behandelte Stärke ergibt bei dem Erwärmen mit Wasser eine Lösung, welche sich unverändert hält, wenn dieselbe mit Kochsalz gesättigt wird.

Ueber die Bestimmung von Säuren und Basen, besonders des Ammoniaks, durch Jod und Hyposulfit hat auch E. Pflüger[1]) eine eingehende Arbeit veröffentlicht. Pflüger stellt den Wirkungswerth der Hyposulfitlösung fest, indem er 10 *cc* Schwefelsäure, von welcher 1 *cc* 0,001 *g* Stickstoff entspricht, mit 1 *cc* einer 20procentigen Jodkaliumlösung und 1,3 *cc* einer 4procentigen Kaliumjodatlösung versetzt; von der Hyposulfitlösung wird hierauf so lange zugefügt, bis die durch das gebildete freie Jod hervorgerufene Färbung eben verschwunden ist. Pflüger verwirft die Anwendung von Stärkekleister bei den Titrationen, da derselbe einen störenden Einfluss auf das Resultat ausübt. Wird eine sehr verdünnte Jodlösung mit einer kleinen Menge verdünnten Stärkekleisters schwach blau gefärbt und alsdann mit mehr Stärkekleister versetzt, so tritt häufig eine Entfärbung der Flüssigkeit ein. Pflüger schreibt dieses Verhalten dem Umstande zu, dass fast alle käufliche Stärke einen stickstoffhaltigen Körper, wahrscheinlich Eiweiss, enthält und dieser der gebildeten Jodstärke das Jod entzieht.

Auch Pflüger macht wie Kjeldahl darauf aufmerksam, dass freie Säure in sehr verdünnten Lösungen nur sehr langsam die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt. Die bis zum Verschwinden der Jodfärbung mit Hyposulfitlösung versetzte Flüssigkeit färbt sich nach einigem Stehen immer wieder gelb durch abgeschiedenes Jod. Der Process zieht sich viele Stunden hin und kommt scheinbar nie zum Abschluss. Hierbei werden grössere Mengen von Jod frei, als der zu bestimmenden Säure äquivalent sind. Demnach wäre die Voraussetzung nicht richtig, auf welcher die Methode fusst, da es an einem sicheren Merkmal fehlt, um zu erkennen, wann die Wirkung der Säure zum Abschluss gelangt ist und das Freiwerden von Jod durch andere Ursachen veranlasst wird. Die Versuche von Pflüger beweisen nun zwar, dass Gemenge von Jodiden und Jodaten des Kaliums sich dauernd

---

1) Archiv f. d. ges. Physiologie **44**, 273; vom Verfasser eingesandt.

unter Abscheidung von Jod zersetzen, doch ist diese Zersetzung so gering, dass sie für 24 Stunden gleich 0 gesetzt werden darf. Den Uebelstand, dass die Titration in sehr verdünnten Lösungen längere Zeit in Anspruch nimmt, hat Pflüger durch Anwendung eines hinreichend grossen Ueberschusses von Jodid und Jodat beseitigt. Sind etwa 5 *cc* Schwefelsäure (1 *cc* = 0,001 *g* N) in einer Verdünnung von ungefähr 500 *cc* zu bestimmen, so ist die Titration in $^1/_4$ Stunde beendet, wenn man die zu titrirende Flüssigkeit mit 10 *cc* einer 20 procentigen Jodkaliumlösung und 13 *cc* einer 4 procentigen Kaliumjodatlösung versetzt. Die in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde verbrauchte Menge Hyposulfitlösung gibt genau diejenige Menge Jod an, welche der vorhandenen freien Säure äquivalent ist, so dass sich auch bei ausserordentlich grosser Verdünnung unter den angeführten Verhältnissen noch vollkommen brauchbare Werthe erzielen lassen. Diese Angaben haben jedoch nur Geltung, wenn Ammonsalze nicht zugegen sind.

Durch die Gegenwart von Ammonsalzen wird die in verdünnten Lösungen nach Beendigung der Titration stets wieder auftretende Abscheidung von Jod bedeutend vermehrt, namentlich dann, wenn Jodsalze in grösserer Menge vorhanden sind. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist darin zu suchen, dass sich in Gegenwart von Ammonsalzen Ammoniumjodid und Ammoniumjodat bilden, und dass in einer Lösung dieser beiden Salze eine fortwährende Abscheidung von Jod stattfindet, welche besonders energisch in concentrirteren Lösungen erfolgt. Pflüger hat nun die Bedingungen festgestellt, welche eingehalten werden müssen, wenn man Ammoniak, beziehungsweise freie Schwefelsäure, in Gegenwart von Ammonsalzen bestimmen will.

Nach den Versuchen des Verfassers ist die Titration in etwa einer Stunde beendet, wenn circa 1 bis 10 *cc* überschüssige Schwefelsäure (1 *cc* = 0,001 *g* N) in ungefähr 450 *cc* Flüssigkeit zu bestimmen sind und nicht mehr als 1 *cc* einer 20 procentigen Jodkaliumlösung und 1,3 *cc* einer 4 procentigen Kaliumjodatlösung gebraucht werden. Die Menge des vorhandenen schwefelsauren Ammoniaks kann bis zu 50 *mg* Stickstoff entsprechen. Beträgt das Gesammtvolumen der zu titrirenden Flüssigkeit weniger als 450 *cc*, so wird das Ende der Titration schneller erreicht und nach Verlauf von einer Stunde der wahre Werth etwas überschritten. Wenn es auf grösste Genauigkeit ankommt, thut man daher gut, die Flüssigkeit immer auf dasselbe Volumen zu bringen, das heisst auf 450 *cc*.

Will man die Titration schneller ausführen, so setzt man 2 *cc* Jodkaliumlösung und 2,6 *cc* Kaliumjodatlösung zu 450 *cc* der zu titrirenden Flüssigkeit. Der wahre Werth wird dann in $^1/_4$ Stunde erreicht.

Um den Process sofort zu Ende zu führen, nehme man auf 450 *cc* Flüssigkeit 3 *cc* Jodkalium- und 3,9 *cc* Kaliumjodatlösung. Eine grössere Menge von Jodsalzen wende man jedoch nicht an.

Pflüger zieht es im Allgemeinen vor, möglichst kleine Mengen von Jodsalzen anzuwenden, da er noch keine Erfahrungen darüber besitzt, ob bei den beschleunigten Titrationen nicht geringe Unterschiede in der Temperatur des Laboratoriums grössere Differenzen bedingen.

M. Gröger[1]) empfiehlt gleichfalls die jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren und Basen. Derselbe verwendet eine $^1/_{10}$-Normal-Hyposulfitlösung, eine $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und völlig neutrale Lösungen von Jodkalium und Kaliumjodat. Die Lösungen von Jodkalium (24 *g* in 100 *cc*) und Kaliumjodat (4 *g* in 100 *cc*) werden getrennt aufbewahrt und vor jedem Versuche gleiche Raumtheile beider Lösungen in erforderlicher Menge gemischt.

Um den Wirkungswerth der Natriumhyposulfitlösung[2]) festzustellen, wägt Gröger etwa 0,15 *g* reines, trockenes Kaliumjodat genau ab, löst in wenig Wasser und fügt ungefähr die sechsfache Menge Jodkalium hinzu. Durch überschüssige Salzsäure setzt man das Jod in Freiheit und lässt die Hyposulfitlösung bis zur vollständigen Entfärbung einfliessen, wobei Stärkekleister als Indicator verwendet wird.

Der Titer der $^1/_{10}$-Normalsäure wird in bekannter Weise ermittelt.

Bei der Bestimmung freier Alkalien übersättigt man mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-Normalsäure und bestimmt den Ueberschuss der letzteren jodometrisch[3]). Auf diese Weise bestimmte Gröger mit bestem Erfolge sowohl bekannte Mengen von Kali- und Natronlauge als auch freies Ammoniak.

Wird eine Lösung von Alkalicarbonat in der Kälte mit $^1/_{10}$-Normalsäure im Ueberschuss versetzt, und titrirt man nach dem Zufügen der Jodsalze sofort zurück, so erscheint in der farblos gewordenen Lösung die Blaufärbung immer sehr schnell wieder. Annähernd richtige Resultate werden erhalten, wenn man diejenige Menge Hyposulfitlösung in

---

1) Zeitschrift f. angew. Chem. 1890, S. 353 und 385.

2) 25 *g* zu einem Liter gelöst.

3) Unter Zusatz von 5 *cc* der Lösung von Kaliumjodid und -jodat.

Rechnung zieht, welche eben hinreicht, die Flüssigkeit einige Secunden farblos zu erhalten. Dieser störende Einfluss der Kohlensäure ist dadurch bedingt, dass dieselbe gleichfalls in gewissem Grade zersetzend auf die Jodsalze einwirkt. Zur Erzielung genauer Resultate ist es daher rathsam, nach dem Zufügen von überschüssiger Normalsäure die Kohlensäure durch Aufkochen der Flüssigkeit zu entfernen und erst in der wieder völlig erkalteten Flüssigkeit die Säure jodometrisch zu bestimmen.

Wie bei der Bestimmung der Alkalicarbonate empfiehlt es sich auch bei der Bestimmung der Sulfide und Hydrosulfide der Alkalimetalle die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Normalsäure aufzukochen. Wird das Wegkochen des Schwefelwasserstoffs unterlassen und die mit $^1/_{10}$-Normalsäure übersättigte Flüssigkeit direct mit einer hinreichenden Menge der Lösung der Jodsalze versetzt, so wird durch den Zusatz der Lösung der Jodsalze nach der Gleichung

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2S = 6\,KJ + 3\,H_2O + S_3$$

der Schwefelwasserstoff zerstört und ferner der überschüssigen Säure entsprechend Jod ausgeschieden.

Die Ausscheidung von Schwefel wirkt aber insofern nachtheilig, als derselbe Jodstärke einschliesst und hierdurch einen Mehrverbrauch an Hyposulfitlösung herbeiführt. Bei Gegenwart von nur kleinen Mengen von Sulfiden kann jedoch ohne Nachtheil von dem Auskochen des Schwefelwasserstoffs Abstand genommen werden. Der bei der Zersetzung von Polysulfiden sich abscheidende Schwefel ist wegen seiner feinpulverigen Beschaffenheit nicht hinderlich.

Während die Bestimmung der Mineralsäuren ohne jede Schwierigkeit gelingt, erfolgt die Abscheidung des Jods durch organische Säuren in der Kälte nur allmählich. Die Umsetzung in Lösungen von Weinsteinsäure und Oxalsäure ist erst nach 24 Stunden beendet, Essigsäure erfordert noch längere Zeit. Die Bestimmung der organischen Säuren nach der jodometrischen Methode erscheint daher unzweckmässig, doch hält es Gröger für wahrscheinlich, dass die Methode dann anwendbar wird, wenn man die organischen Säuren in der Wärme auf die Jodsalze einwirken lässt.

Baumann benutzt die Reaction, welche sich zwischen freier Säure und einem Gemenge von Jodkalium und Kaliumjodat vollzieht, zur Bestimmung freier Mineralsäuren auf gasvolumetrischem Wege und verfährt hierbei in folgender Weise:

In den grösseren Raum des Entwicklungsgefässes des Azotometers gibt man eine Messerspitze voll (1 bis 2 *g*) feinst gepulvertes jodsaures Kali, löst in wenig Wasser, fügt ungefähr 10 *g* Jodkalium hinzu und lässt nun eine genau gemessene Menge der Säure, welche stark verdünnt sein muss, einfliessen. Es scheidet sich Jod aus, welches in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt. Man verdünnt die Flüssigkeit, falls ihr Volumen geringer ist, bis auf etwa 40 *cc*. Nun beschickt man den eingeschmolzenen Glascylinder mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge in früher beschriebener Weise, schliesst den Stopfen fest und bestimmt nach vollzogenem Temperaturausgleich das Jod gasvolumetrisch. Die Anzahl der gefundenen Cubikcentimeter Gas multiplicirt man mit der betreffenden Zahl der beifolgenden »Wasserstofftabelle« (S. 458 u. 459) und erfährt hierdurch sogleich das Gewicht des Säurewasserstoffs.

Um das Gewicht der Säure selbst zu finden, multiplicirt man das Product mit dem betreffenden Aequivalentgewicht.

Beispiel: 10 *cc* Schwefelsäure lieferten bei obiger Behandlung 40,0 *cc* Sauerstoff bei 15° C. und 730 *mm* Barometerstand.

40,0 × 0,08010 = 3,204 *mg* Säurewasserstoff.

3,204 × 48,91 = 156,7 *mg* SO_3.

Die Schwefelsäure enthielt 1,567 % SO_3.

Aus diesem Beispiel ist zu ersehen, dass man bei der gasvolumetrischen Bestimmung keine zu starken Säuren direct bestimmen kann, sondern Säuren von ungefähr gleicher Stärke, in welcher man sie mit $^1/_{10}$-Normallauge zu titriren pflegt.

Von 3 bis 6 procentigen Säuren nimmt man 2 *cc* zur Analyse, wenn im Azotometer ein Messrohr von nur 50 *cc* Inhalt angebracht ist. Verfügt man über eine 100 *cc* fassende Bürette, so kann man die doppelte Menge verwenden. Stärkere Säuren füllt man mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf und verwendet einen abgemessenen Theil zur Bestimmung. Von schwächeren Säuren kann man natürlich eine grössere Quantität zur Anwendung bringen, so von etwa $^1/_{10}$-Normalsäure 30 bis 60 *cc*.

Als Beleg für die Genauigkeit des Verfahrens führt der Verfasser einige Versuche mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure an, deren Gehalt auf das Genaueste durch Titration mit reinem kohlensaurem Natron festgestellt war. Die mitgetheilten Zahlen beweisen, dass die gasvolumetrische Säurebestimmung sehr genaue Resultate liefert, und dass sich der Titer

von $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure auf diese Art mit vollkommener Sicherheit feststellen lässt.

In der gleichen Weise kann die Methode auch zur Bestimmung von Salpetersäure und Salzsäure in Anwendung gebracht werden.

Die Bestimmung der wichtigsten organischen Säuren gelingt jedoch nur, wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden. Baumann fand, im Einklang mit der von Gröger ausgesprochenen Vermuthung, dass die Weinsteinsäure, Oxalsäure und Essigsäure dann eine äquivalente Menge Jod abscheiden, wenn man mit Jodkalium und Kaliumjodat etwa 30 Minuten auf eine Temperatur von 70° C. erhitzt.

Um deshalb in Essig oder in organischen Säuren den Säuregehalt festzustellen, bringt man 10 bis 50 *cc* der Säure (je nach der Stärke) in ein Stöpselglas, gibt etwa 10 *g* Jodkalium und 1 bis 2 *g* Kaliumjodat zu, löst durch öfteres Umschütteln und stellt mit dichtem Verschluss das Glas in Wasser, welches auf etwa 70° C. erhitzt ist. Nach $^1/_2$ Stunde wird das Glas abgekühlt, der Inhalt desselben vollständig in den äusseren Raum des Gasentwicklungsgefässes gespült und die Bestimmung in gewöhnlicher Weise vorgenommen.

Wie die mitgetheilten Belege zeigen, eignet sich die gasvolumetrische Bestimmung noch für sehr geringe Mengen verdünnter Essigsäure und die Abscheidung des Jods ist schon in 15 Minuten beendigt. Da sie aber bei Weinsäure und Oxalsäure gleichfalls sehr genaue Resultate liefert und sich auch Milchsäure, falls die saure Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde auf 70° C. erwärmt wird, genau bestimmen lässt, so kann die gasvolumetrische Methode ohne Weiteres zur Bestimmung der in Wein, Bier und in gefärbten Flüssigkeiten enthaltenen Säuren sehr bequem verwendet werden. Die Methode zeichnet sich durch grosse Einfachheit gegenüber der Titrirung mit Natronlauge oder Barytwasser aus, bei welcher der Endpunkt durch Tüpfeln festgestellt werden muss.

Baumann führt in seiner Arbeit eine Tabelle an, welche zum bequemeren Gebrauch der auf der Zersetzlichkeit des alkalischen Wasserstoffsuperoxyds mit Jod beruhenden gasvolumetrischen Methoden berechnet ist. Für diese Zwecke ist dieselbe in der Weise anzuwenden, wie es in der vorstehenden Mittheilung beschrieben und durch ein Beispiel erläutert wurde. Die Tabelle gibt das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasserstoff für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse an und ist demnach zugleich als eine Fundamentaltabelle bei allen gasometrischen Analysen zu verwerthen, welche bis jetzt ausgearbeitet,

Gewichte eines Cubikcentimeters Wasserstoff in Milligramm für einen

[Werthe von

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10 bis 12° C.

(zur Reduction der

Barometer mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg
700	0,07851	0,07816	0,07781	0,07746	0,07711	0,07675	0,07639	0,07603
702	0,07874	0,07839	0,07804	0,07769	0,07733	0,07697	0,07661	0,07625
704	0,07896	0,07861	0,07826	0,07791	0,07756	0,07720	0,07684	0,07647
706	0,07919	0,07884	0,07848	0,07813	0,07778	0,07742	0,07706	0,07670
708	0,07942	0,07907	0,07871	0,07836	0,07800	0,07774	0,07729	0,07692
710	0,07964	0,07929	0,07893	0,07858	0,07823	0,07787	0,07750	0,07714
712	0,07987	0,07952	0,07917	0,07881	0,07845	0,07809	0,07772	0,07736
714	0,08009	0,07975	0,07939	0,07903	0,07868	0,07832	0,07795	0,07759
716	0,08032	0,07997	0,07961	0,07924	0,07890	0,07854	0,07817	0,07781
718	0,08055	0,08019	0,07984	0,07948	0,07912	0,07876	0,07840	0,07803
720	0,08078	0,08043	0,08007	0,07971	0,07935	0,07899	0,07862	0,07825
722	0,08101	0,08065	0,08029	0,07993	0,07957	0,07921	0,07884	0,07847
724	0,08123	0,08087	0,08052	0,08016	0,07979	0,07943	0,07907	0,07869
726	0,08146	0,08110	0,08074	0,08038	0,08002	0,07965	0,07929	0,07891
728	0,08169	0,08133	0,08097	0,08061	0,08024	0,07987	0,07951	0,07913
730	0,08191	0,08156	0,08120	0,08083	0,08047	0,08010	0,07973	0,07936
732	0,08215	0,08179	0,08142	0,08106	0,08069	0,08032	0,07995	0,07958
734	0,08237	0,08201	0,08164	0,08129	0,08091	0,08055	0,08018	0,07980
736	0,08259	0.08224	0,08187	0,08151	0,08114	0,08077	0.08040	0,08002
738	0,08282	0,08246	0,08209	0,08173	0,08136	0,08099	0,08062	0,08024
740	0,08305	0,08269	0,08233	0,08196	0,08158	0,08122	0,08084	0,08047
742	0,08328	0,08291	0,08255	0,08218	0,08181	0,08144	0.08106	0,08069
744	0,08351	0,08314	0,08277	0,08240	0,08203	0,08166	0,08129	0,08091
746	0,08373	0,08337	0,08300	0,08263	0,08226	0,08189	0,08151	0,08113
748	0,08396	0,08360	0,08322	0,08285	0,08248	0,08211	0,08173	0,08135
750	0,08419	0,08382	0,08344	0,08308	0,08270	0,08234	0,08195	0,08158
752	0,08441	0,08404	0,08368	0,08331	0,08293	0,08256	0,08218	0,08180
754	0,08464	0,08428	0,08390	0,08353	0,08315	0,08278	0,08240	0,08202
756	0,08487	0,08450	0,08413	0,08376	0,08338	0,08301	0,08262	0,08224
758	0.08510	0,08472	0,08435	0,08398	0,08360	0,08323	0,08285	0,08246
760	0,08533	0,08496	0,08458	0,08420	0,08382	0,08345	0,08307	0,08269
762	0,08555	0,08518	0,08481	0,08443	0,08405	0,08367	0,08329	0,08291
764	0,08578	0,08541	0,08503	0,08465	0,08428	0,08389	0,08352	0,08313
766	0,08601	0,08563	0,08525	0,08487	0,08450	0,08412	0,08374	0,08335
768	0,08624	0,08586	0,08549	0,08511	0,08473	0,08434	0,08396	0,08357
770	0,08646	0.08608	0,08571	0,08533	0,08495	0,08456	0,08418	0,08380

Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°.

$$\frac{(b-w)\ 0{,}089523}{760\ (1+0{,}00366\ t)}\Big]$$

abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13 bis 19° C. 2 *mm*, bei 20 bis 25° C. 3 *mm* in Abzug Quecksilbersäule auf 0°).

18° *mg*	19° *mg*	20° *mg*	21° *mg*	22° *mg*	23° *mg*	24° *mg*	25° *mg*	Barometer *mm*
0,07567	0,07529	0,07493	0,07455	0,07417	0,07380	0,07340	0,07300	700
0.07588	0,07552	0,07515	0,07477	0,07439	0,07401	0,07362	0,07322	702
0,07610	0,07574	0,07537	0,07499	0,07461	0,07422	0,07383	0,07344	704
0,07633	0,07595	0,07559	0,07521	0,07483	0,07444	0,07405	0,07366	706
0,07655	0,07618	0.07581	0,07543	0,07505	0,07466	0,07427	0,07387	708
0,07677	0,07640	0,07603	0,07565	0,07527	0,07487	0,07449	0,07409	710
0,07699	0,07662	0,07625	0,07587	0,07548	0,07509	0,07470	0,07431	712
0,07722	0,07684	0,07646	0,07608	0,07570	0,07531	0,07492	0,07452	714
0,07743	0,07706	0,07668	0,07630	0,07592	0,07553	0.07513	0,07473	716
0,07765	0,07728	0,07690	0,07652	0,07614	0,07574	0,07535	0,07495	718
0,07788	0.07749	0,07712	0,07674	0,07635	0,07596	0,07557	0,07516	720
0,07809	0,07772	0,07734	0,07696	0,07657	0,07618	0,07579	0,07538	722
0,07831	0,07794	0,07756	0,07718	0,07679	0,07640	0,07600	0,07560	724
0,07854	0,07816	0,07778	0,07740	0,07701	0,07661	0.07621	0,07582	726
0,07876	0,07838	0,07800	0,07762	0,07723	0,07683	0,07643	0,07604	728
0.07898	0,07860	0,07822	0,07784	0,07744	0,07705	0,07665	0,07624	730
0.07920	0,07882	0.07844	0,07805	0,07766	0,07727	0,07687	0,07646	732
0,07942	0.07904	0,07866	0,07827	0,07788	0.07748	0,07708	0,07668	734
0.07964	0,07926	0,07888	0,07849	0,07810	0,07770	0,07730	0.07689	736
0,07986	0,07948	0,07910	0,07871	0,07831	0,07792	0,07752	0,07711	738
0,08009	0,07970	0,07932	0,07893	0,07853	0,07813	0,07774	0,07732	740
0,08030	0,07992	0,07954	0,07915	0,07875	0.07835	0,07795	0,07754	742
0,08053	0,08014	0,07976	0,07937	0,07897	0,07857	0,07817	0.07776	744
0,08075	0,08036	0,07998	0,07959	0,07919	0,07879	0,07838	0,07797	746
0,08097	0,08058	0,08020	0,07981	0,07940	0,07900	0,07860	0,07819	748
0,08119	0,08080	0,08042	0,08002	0,07962	0,07922	0,07881	0,07840	750
0,08141	0,08102	0,08063	0,08024	0,07984	0,07944	0,07903	0,07862	752
0,08163	0,08124	0,08085	0,08046	0,08006	0,07966	0,07925	0,07883	754
0,08185	0,08146	0,08107	0,08068	0,08028	0,07987	0,07947	0,07905	756
0,08207	0,08168	0,08129	0,08090	0,08050	0,08009	0,07968	0,07927	758
0,08229	0,08190	0,08151	0,08112	0,08071	0,08031	0,07990	0,07949	760
0,08251	0,08212	0,08173	0,08134	0,08093	0,08052	0,08012	0,07970	762
0,08273	0,08234	0,08195	0,08155	0,08115	0,08074	0,08033	0,07992	764
0,08295	0,08256	0,08217	0,08177	0,08137	0,08096	0,08055	0,08013	766
0.08318	0,08278	0,08239	0,08199	0,08158	0.08118	0,08076	0,08034	768
0,08341	0,08301	0,08261	0,08221	0,08180	0,08139	0,08098	0,08056	770

aber noch nicht mit besonderen Specialtabellen versehen worden sind, so insbesondere bei der Salpetersäurebestimmung nach Schulze aus dem Wasserstoffdeficit, bei der Bestimmung des Eisens und Aluminiums durch Messung des entwickelten Wasserstoffs und dergleichen.

Sehr gute Dienste leistet dieselbe auch bei der Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer. Man hat nämlich das bei dieser Methode (welche fast allgemein im Gebrauch ist) verdrängte Luftvolumen nur mit der Tabellenzahl zu multipliciren, um sofort das entsprechende Gewicht des Wasserstoffs zu erfahren. Dividirt man mit der so gefundenen Zahl in das Gewicht der zur Bestimmung verwendeten Substanz, so resultirt die Dampfdichte.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zum Nachweis von Salicylsäure in Salicylaldehyd und in Salicylsäuremethylester benutzen A. Schneegans und J. E. Gerock [1]) den Umstand, dass die bekannte violette Färbung, welche obige Verbindungen mit Eisenoxydsalzen geben, beim Schütteln mit Aether nur bei Salicylsäure erhalten bleibt, dagegen bei Aldehyd und Ester verschwindet. In gleicher Weise wie Aether wirken Chloroform, Amylalkohol, Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Paraffinöl, Benzol, Toluol, Xylol und ebenso reines Aceton.

Die Empfindlichkeit der Salicylsäurereaction wird durch die Gegenwart von Aldehyd oder Ester nicht beeinträchtigt. Versetzt man z. B. 10 *cc* einer verdünnten Lösung von Salicylaldehyd (2 pro Mille enthaltend) mit Eisenchlorid (2 *cc* einer hundertfachen Verdünnung der officinellen Lösung), so wird beim Schütteln mit 5 *cc* Chloroform die Färbung aufgehoben. Setzt man nun 0,0002 *g* Salicylsäure (1 *cc* einer Lösung 1 : 5000) hinzu, so entsteht wiederum die Violett-Färbung. Mit

---

1) Journ. d. Pharm. von Elsass-Lothringen 1891, S. 285; durch Pharm. Centralhalle **33**, 40.

Hülfe dieser Reaction lässt sich auch freie Salicylsäure in künstlichem Wintergreenöl nachweisen.

Als Reagens auf Guanidine kann nach O. Prelinger[1]) die Pikrinsäure betrachtet werden. Verfasser untersuchte die Verbindungen der Pikrinsäure mit α-Triphenylguanidin und Phenylguanidin.

Das pikrinsaure α-Triphenylguanidin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. 1 Theil des Salzes braucht 12200 Theile Wasser zur Lösung. In warmem Wasser ist es löslicher, ziemlich gut in heissem Alkohol. Schwer löslich ist die Verbindung in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ganz unlöslich in Petroleumäther. Dagegen sind Aceton und Chloroform gute Lösungsmittel.

Wässerige Lösungen von α-Triphenylguanidin werden durch Pikrinsäure sofort gefällt. Selbst in sehr verdünnten Lösungen (1 : 10000) erzeugt Pikrinsäure nach einigen Secunden einen Niederschlag. In Verdünnungen von 1 : 22000 entstand mit Pikrinsäure nach achtstündigem Stehen eine deutliche Fällung.

Die Fällung wird durch Ammoniak nicht verhindert. Selbst zur quantitativen Bestimmung lässt sich die Reaction benutzen. In einem Versuche wurden von dem Verfasser 97,5 % der angewandten Base als Pikrat ausgefällt.

In ähnlicher Weise verhält sich das Phenylguanidin zu Pikrinsäure. In Verdünnungen von 1 : 7800 wurde Phenylguanidin mittelst Pikrinsäure nach einigen Stunden in Form von deutlichen Nadeln gefällt.

Da auch Brieger[2]) Methylguanidin mit Pikrinsäure ausgefällt hat und auch Emich[3]) über pikrinsaures Guanidin Mittheilungen gemacht hat, so glaubt der Verfasser, dass die Pikrinsäure als allgemeines Reagens auf Guanidine gelten kann, was wohl weitere Untersuchungen bestätigen werden.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol dienen nach M. Verhassel[4]) folgende Reactionen:

---

1) Monatshefte für Chemie **13**, 97.
2) Untersuchungen über Ptomaïne III, S. 33.
3) Monatshefte für Chemie **12**, 23.
4) Journ. de Pharm. d'Anvers; durch Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins **44**, 335.

Mit	α-Naphtol	β-Naphtol
	1) In wässeriger Lösung:	
Chlorkalklösung	violette Färbung	grüngelbe Färbung
Ferrocyankalium	violette Färbung	lichtgelb
Ferridcyankalium	braune Färbung	grüngelb
Ammoniak	farblos	grünlich
	2) In alkoholischer Lösung:	
Eisenchlorid	violetter Niederschlag	grünliche Färbung und Niederschlag

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper. Clemens Gehrenbeck[1]) hat eine Modification der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode angegeben, welche gestattet, gleichzeitig den Wasserstoff zu bestimmen. Die Methode ist namentlich als Ergänzung der Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege, wie sie unter anderen neuerdings Messinger[2]) in Vorschlag gebracht hat, von Werth.

Die Analyse wird in einem beiderseits offenen, in gewöhnlicher Weise beschickten Verbrennungsrohre vorgenommen, auf innige Mischung der Substanz mit dem feinpulverigen Kupferoxyd oder chromsauren Bleioxyd ist besonderer Werth zu legen.

Der das hintere Ende der Röhre verschliessende Stopfen trägt ein Rohr mit Zweiweghahn, dessen Zuleitungsröhren mit Trockenapparaten für Sauerstoff einerseits und Kohlensäure andererseits in Verbindung stehen.

Das vordere Ende des Rohres ist mit einem gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden, auf dieses folgt ein ungewogenes, mit Chlorcalcium beschicktes Schutzrohr und mit diesem ist der zum Aufsammeln des Stickstoffs dienende Apparat (der Verfasser benutzt den Schiff'schen[3]) verbunden.

Zur Ausführung der Bestimmung wird der Apparat mit luftfreier Kohlensäure gefüllt und dann die Verbrennung wie bei gewöhnlichen

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1694.
2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 605 und **31**, 216.
3) Vergl. diese Zeitschrift **7**, 430 und **20**, 257.

Stickstoffbestimmungen durchgeführt. Vermehrt sich das Stickstoffvolumen nicht mehr, so nimmt man den Stickstoffsammelapparat und den Kohlensäureentwickler ab, stellt den Zweiweghahn am hinteren Ende um, leitet erst Sauerstoff dann Luft durch das Rohr, wie bei gewöhnlichen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen, und wägt schliesslich das Chlorcalciumrohr.

Ueber die Mengen von Stickoxyd, welche sich bei der Verbrennung Stickstoff enthaltender Körper mit Kupferoxyd entwickeln, hat Felix Klingemann[1]) Studien gemacht. Er bediente sich dabei der von Frankland und Armstrong[2]) angegebenen Methode. Er fand dabei, dass die Zusammensetzung, respective die Constitution, der verbrannten Körper von sehr grossem Einfluss auf die Menge des entwickelten Stickoxyds sind. Bezüglich der im einzelnen erhaltenen Resultate müssen wir uns mit dem Hinweis auf das Original begnügen, um so mehr als diese Ergebnisse nur für die Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt wurden, gültig sind. In dieser Beziehung hebt der Verfasser bei Besprechung der Azine, welche verhältnissmässig viel Stickoxyd (5 — 10 %) liefern, folgendes allgemein Interessante hervor:

»Es ist selbstverständlich, dass die Azine und ähnliche Körper unter anderen Umständen nur wenig oder gar kein Stickoxyd zu liefern brauchen. Bei den hier beschriebenen werden die ersten Antheile der Substanz noch im fast absoluten Vacuum verbrannt; das sich bildende Stickoxyd wird daher mit grosser Geschwindigkeit entfernt und entzieht sich somit der Reduction durch das zu Kupfer reducirte Kupferoxyd. Erst wenn dadurch, dafs die Verbrennungsgase das Vacuum zerstört haben, die Verbrennung unter einem dem gewöhnlichen nahestehenden Drucke vor sich geht, kann das metallische Kupfer auf das nun langsamer durchstreichende Gas seine volle reducirende Wirkung ausüben.

Bei der gewöhnlichen Verbrennungsanalyse dagegen wird das Gas von vornherein so langsam über das Kupferoxyd getrieben, dass, sobald metallisches Kupfer vorhanden ist, dies das Stickoxyd ganz oder theilweise reducirt. Die bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung so häufig angewandte Kupferspirale ist vollkommen überflüssig, wenn die Verbrennung im offenen Rohre im langsamen Luftstrom geschieht. Das

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 3064.

2) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 488.

sofort beim Anfange der Verbrennung auftretende metallische Kupfer absorbirt den Sauerstoff der Luft so vollständig, dass selbst die grössten Mengen von Stickoxyd unverändert und unabsorbirt durch die Kalilauge passiren können, da hinter dem reducirten Kupfer kein Sauerstoff mehr ist, der das Stickoxyd in höhere Oxyde des Stickstoffs verwandeln könnte.«

Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht führt der Verfasser an, dass bei vielen hunderten von ohne Kupferspirale im Luftstrom ausgeführten Analysen stickstoffhaltiger Körper regelmässig für den Kohlenstoff gut stimmende Zahlen erhalten worden seien.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Oxydation organischer Verbindungen durch Kaliumpermanganat liegen Arbeiten von R. Benedikt und J. Neudörfer[1]) sowie von C. Micko[2]) vor.

Bekanntlich war Benedikt[3]) bei dem Versuch nach den B. Röse'schen Angaben[4]), die Bestimmung des Aethylalkohols durch vollständige Oxydation mittelst Kaliumpermanganats zu bewirken, zu unbefriedigenden Resultaten gelangt. Benedikt und Neudörfer unternahmen es deshalb, gestützt auf eine schon früher von Benedikt und Zsigmondy[5]) gemachte Beobachtung, die Bedingungen zu studiren, unter welchen der Aethylalkohol durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt werde. Insbesondere versuchten sie festzustellen, ob sich dieses Ziel etwa bei Einhaltung einer bestimmten Concentration und bei Gegenwart einer bestimmten Alkalimenge erreichen lässt.

Die Versuche haben aber gleichfalls nicht zu Resultaten geführt, auf welche sich eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkohols gründen liesse. Die grösste Ausbeute an Oxalsäure (entsprechend 63 % des vorhandenen Alkohols) wurde erhalten beim Eintragen des Alkohols in die siedende Lösung von Permanganat und Alkali. Ein grösserer oder kleinerer Zusatz von Kalihydrat hatte keinen Einfluss, sofern er nicht unter ein gewisses Minimum herabging. Der Ersatz des Kalis durch Natron war auch ohne Erfolg. Neben der Oxalsäure konnte die gleichzeitige Bildung der Essigsäure constatirt werden.

---

1) Chemiker-Zeitung **16**, 77.

2) Zeitschrift d. allgemeinen österr. Apotheker-Vereins **30**, 197.

3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 720.

4) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 355.

5) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 587.

In ähnlicher Weise führten auch Versuche, die C. Micko zur Bestimmung der Aepfelsäure durch vollständige Oxydation mit Kaliumpermanganat anstellte, zu negativen Resultaten. Er konnte weder eine vollständige Oxydation erzielen, noch constante Werthe erhalten, so dass auch eine Titrirung der Aepfelsäure mit Kaliumpermanganat keine genauen Resultate liefert.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Bernsteinsäure, Citronensäure und Weinsäure hat C. Micko[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf dem Verhalten der genannten Säuren gegen Barytwasser beruht.

Freie Bernstein-, Citronen- oder Weinsäure werden weder in der Kälte noch in der Hitze durch Barytwasser vollständig gefällt. Dagegen gelingt die Fällung unter besonderen Verhältnissen, falls die Säuren in Form ihrer neutralen oder sauren Kalisalze vorliegen.

In concentrirten Lösungen von saurem oder neutralem bernsteinsaurem Kali erzeugt überschüssiges Barytwasser in der Kälte eine unvollständige Fällung. Beim Kochen oder längeren Erhitzen auf eine dem Siedepunkt nahe liegende Temperatur scheidet sich die Bernsteinsäure (bis auf ganz geringe Spuren) vollständig aus. Nach halbstündigem ruhigem Stehen erscheint der Niederschlag körnig-krystallinisch, bei sehr langem Stehen (eine Woche) gehen merkliche Mengen desselben wieder in Lösung.

In gleicher Weise verhalten sich die Lösungen von saurem oder neutralem citronensaurem Kali gegen Barytwasser. Der schon in der Kälte auftretende Niederschlag wird bei langsamem Erhitzen bis zum gelinden Sieden plötzlich in einen voluminösen Brei verwandelt, was für Citronensäure charakteristisch ist.

Anders verhält sich das neutrale oder saure weinsaure Kali. Weder in der Hitze noch in der Kälte findet durch überschüssiges Barytwasser eine vollständige Fällung statt. Nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fällt ein grosser Theil der Weinsäure aus. Leitet man nun in das Filtrat einen langsamen Strom von Kohlensäure, bis die Reaction nur noch schwach alkalisch oder neutral ist und fügt alsdann wiederum überschüssiges Barytwasser hinzu, so erfolgt nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die vollständige Fällung der Weinsäure. Der Versuch gelingt noch bei gelinder Wärme, aber nicht in der Hitze.

---

[1]) Zeitschrift d. allgemeinen österr. Apotheker-Vereins **30**, 151.

In Gemischen von bernstein-, citronen- und weinsaurem Kali konnte durch Erhitzen mit Barytwasser, wie zu erwarten war, keine vollständige Fällung der Säuren erzielt werden. Auch nach Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat und erneutem Zusatz von Barytwasser liessen sich nach 24stündigem Stehen in dem nun erhaltenen Filtrate noch Spuren aller drei Säuren nachweisen. Es scheint, dass das frei werdende Kali die vollständige Fällung verhindert. Es wurde deshalb versucht, durch Zusatz von essigsaurem Baryt das Kali zu neutralisiren und bei Wiederhohlung obiger Versuche unter Zusatz von essigsaurem Baryt konnte eine ganz vollständige Fällung der einzelnen Säuren erzielt werden.

Eine Mischung der Säuren gab auch bei Anwesenheit von essigsaurem Kali keine vollständige Ausfällung, wenn die Kohlensäure in der Kälte eingeleitet wurde, dagegen erwies es sich unter den hier obwaltenden Umständen als günstig, die Kohlensäure in der Wärme einzuleiten bis schwach alkalisch oder neutral. Da auch so keine vollständige Ausfällung der Säuren erreicht wurde, so wurde die Hauptmenge des Baryts durch Einleitung überschüssiger Kohlensäure in der Hitze ausgefällt und das Filtrat auf einen kleinen Rest eingedampft. Wurde dies nochmals in oben beschriebener Weise behandelt, so wurde ein von Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure freies Filtrat erhalten.

In den Lösungen von äpfelsaurem Kali ruft Barytwasser erst nach längerem Kochen eine schwache Trübung hervor, dagegen findet keine Fällung statt bei Gegenwart von essigsauren Alkalien.

Auf Grund dieser Versuche schlägt der Verfasser vor, zur Trennung der Aepfelsäure von Bernstein-, Citronen- und Weinsäure in folgender Weise zu verfahren.

Die Lösung, welche die Säuren [1]) als Kalisalze enthält und schwach sauer reagiren soll, wird in einem Kolben eingedampft, bis sie nur noch etwa 10—15 *cc* beträgt, mit 0,5 *g* essigsaurem Baryt und überschüssigem Barytwasser versetzt und allmählich zum Sieden erhitzt. Man erhält 2 Minuten lang unter öfterem Schütteln im Sieden und lässt den Kolben nach dem Abkühlen verschlossen 12—24 Stunden stehen. Alsdann wird der voluminöse Niederschlag abfiltrirt und mit Barytwasser gewaschen.

---

[1]) Der Verfasser wandte eine Lösung an, welche 0,1 *g* Citronensäure, 0,1 *g* Bernsteinsäure, 0,3 *g* Weinsäure und 0,2291 *g* Aepfelsäure enthielt. Diese Verhältnisse wurden gewählt, um die Methode auch bei der Untersuchung von Wein verwenden zu können und sie demnach von vornherein unter den hierbei etwa vorhandenen Bedingungen zu prüfen.

Das Auswaschen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da der Niederschlag sonst anfängt sich zu lösen.

Das Filtrat wird zum beginnenden Sieden erhitzt, das Erwärmen unterbrochen und alsdann Kohlensäure bis zur schwach alkalischen oder neutralen Reaction eingeleitet. Man fügt überschüssiges Barytwasser hinzu, lässt wiederum 12—24 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Barytwasser aus.

In das nunmehr erhaltene Filtrat leitet man in der Hitze Kohlensäure zur Ausfällung des überschüssigen Baryts, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Filtrat wird nach Zusatz von 2—3 Tropfen Essigsäure (da sich sonst während des Eindampfens Baryt ausscheidet) bis auf 10—15 *cc* eingedampft und zur Entfernung der letzten Antheile von Bernstein-, Citronen- und Weinsäure wiederum mit Barytwasser zum Sieden erhitzt. In die warme Flüssigkeit leitet man ohne abzufiltriren Kohlensäure bis zur schwach alkalischen oder neutralen Reaction und lässt nach Zusatz von Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction wiederum 12—24 Stunden stehen. Es wird nun filtrirt und der Niederschlag mit Barytwasser wie oben ausgewaschen. Das so erhaltene Filtrat enthält alle Aepfelsäure und ist frei von den drei übrigen Säuren.

Man fällt den Baryt heiss mit Kohlensäure aus, wäscht den kohlensauren Baryt mit heissem Wasser aus, engt das Filtrat nach Zusatz von 2—3 Tropfen Essigsäure auf ein kleines Volumen ein und fällt den noch vorhandenen Baryt mit wenig überschüssigem kohlensaurem Kali aus. Das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat dampft man auf einen kleinen Rest ein, fügt noch einen Tropfen Essigsäure hinzu, versetzt in der Kälte mit 5 *cc* Bleiacetatlösung (1 : 5), die ebenfalls vorher mit Essigsäure angesäuert war, und fügt unter stetem Umrühren 120 *cc* 80procentigen Alkohol hinzu.

Die Fällung nimmt man in einem Kolben vor, den man alsdann verschlossen 48 Stunden stehen lässt. Der grosse Ueberschuss an Alkohol ist nöthig, da im Verhältniss zu äpfelsaurem, viel essigsaures Kali vorhanden ist und letzteres die vollständige Fällung bei nicht genügendem Alkoholzusatz verhindert.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und zuerst mit kaltem, dann mit heissem 80procentigem Alkohol ausgewaschen. Das häufig getrübte Filtrat wird in einem Kolben am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis klare Lösung eintritt und alsdann der Kolben verstopft 48 Stunden bei

Seite gestellt. Die geringen Mengen hierbei noch ausgeschiedenen Bleimalats werden mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten getrockneten Niederschläge werden in heisser Salpetersäure gelöst und das Blei mit Schwefelsäure abgeschieden. Aus dem gefundenen schwefelsauren Blei berechnet sich die Menge der Aepfelsäure.

Die erhaltenen Resultate sind recht befriedigend. Wenn auch etwas niedrigere Werthe (circa 96,3 % statt 100 %) erhalten werden, so ist doch diese Fällungsweise der Chlorcalciummethode vorzuziehen, da diese sich bei Gegenwart von essigsaurem Kali nicht mit Erfolg anwenden lässt.

Der Verfasser hat die directe Fällung mittelst Bleiacetats an reinen Lösungen von äpfelsaurem Kali probirt. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus (circa 102 %), da jedenfalls kleine Mengen von essigsaurem Blei mitgerissen werden.

Fällt man das Bleimalat mit Alkohol in der Wärme, so erhält man zwar einen schönen, körnigen Niederschlag; die Resultate werden aber viel zu hoch, da der Niederschlag theilweise schmilzt und das eingeschlossene Bleiacetat sich durch Waschen nicht beseitigen lässt.

Bei Gerbstoffbestimmungen nach dem Gantter'schen Verfahren[1]) kommen A. Klinger und A. Bujard[2]) zu gleichen Schlüssen wie von Schröder und Pässler[3]). Auch ihrerseits konnten die Verfasser bestätigen, dass durchaus nicht, wie es Gantter angegeben, der Chamäleonverbrauch der Gerbstofflösungen nach Ausfällung des Gerbstoffs mittelst Hautpulvers zu vernachlässigen sei. Bei Ausserachtlassung des Hautfiltrats bei der Eichenrinde erhielten sie 5 % Gerbstoff zu viel. Da das benutzte Hautpulver meistentheils lösliche organische Substanzen enthält, so ist stets sein Chamäleonverbrauch zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

In Betreff der Einwendungen von Procter[4]) fanden die Verfasser, dass zwar, wie derselbe angegeben, ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure einen Mehrverbrauch an Chamäleon bedinge, doch nur bis zu einer gewissen Grenze. Sie verwandten nach der Gantter'schen Angabe bei den Versuchen 10 *cc* Schwefelsäure (1 : 5). Bei Zusatz von 20, 25 und 30 *cc* Schwefelsäure fand A. Baier den Gerbstoffgehalt bis

1) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 462.
2) Zeitschrift f angew. Chemie 1891, S. 513.
3) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 698.
4) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 466.

zu 2% erhöht; eine weitere Erhöhung des Zusatzes (40 und 50 *cc*) hat dagegen das zuletzt erhaltene Resultat nicht merklich beeinflusst.

Entgegen der Procter'schen Beobachtung, dass bei einem und demselben Rindenauszug der Chamäleonverbrauch bis zu 2,2 *cc* schwanke, haben die Verfasser stets gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Den Einwand Procter's, dass etwaige gelatinöse Bestandtheile des Hautpulvers beim Titriren nach Gantter von grossem Einfluss seien, während beim Titriren nach Löwenthal dies nicht der Fall sei, fanden die Verfasser berechtigt. Führt man aber, wie sie vorschlagen, einen blinden Versuch mit Hautpulver aus, so wird durch diesen Umstand ein Fehler nicht veranlasst.

Bei Gelegenheit dieser Versuche haben die Verfasser auch den Gerbstoffgehalt eines neuen Gerbmaterials bestimmt. Dasselbe wird aus der Wurzel von Canaigre, einer in Neu-Mexico, Arizona und Süd-Californien wild wachsenden Pflanze gewonnen. Diese Pflanze ist nach Semler[1]) eine Polygonee und zwar Rumex hymenosepalus. In Texas wird die Canaigrewurzel vielfach zum Gerben benutzt und führt dort den Namen »Tanners Dock of Texas«.

In der bei 100° C. getrockneten Wurzel fanden die Verfasser den Gerbstoffgehalt:

nach Löwenthal	. . . . zu	33,62 %
« Gantter	. . . . «	42,14 «
« der gewichtsanalytischen Methode	«	40,80 «

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Wein hat M. Th. Lecco[2]) Versuche angestellt, aus welchen sich ergibt, dass bei Anwendung einer doppelt so grossen Menge Sand als üblich (10 *g* statt 5 *g*) die Extrac-

---

1) Trop. Agricultur, San Francisco 1888.

2) Chemiker-Zeitung **16**, 504; Pharm. Centralhalle **33**, 274.

tion des Glycerins sich leichter und vollständiger bewerkstelligen lässt. Lecco empfiehlt ferner, statt 100 *cc* Wein nur 10 *cc* zu verwenden und die Bestimmung in folgender Weise auszuführen: 10 *cc* Wein werden mit etwa 0,1 *g* trocknem, pulverigem Kalkhydrat gemischt, 10 *g* Quarzsand zugesetzt und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet.[1]) Der eingedampfte Rückstand wird mit heissem absolutem (ebenso gut mit 96procentigem) Alkohol 4 bis 5mal extrahirt und der Alkoholauszug in einen kleinen, etwa 100 *cc* fassenden Kolben filtrirt.[2]) Man erhält so etwa 40—50 *cc* Filtrat. Dasselbe wird auf dem Wasserbade eingedampft und der syrupdicke Rückstand in demselben Kolben in 5 *cc* Alkohol gelöst, 7,5 *cc* (besser 10 *cc*) Aether zugesetzt, der Kolben gut verkorkt einige Stunden stehen gelassen, die klare alkoholätherische Lösung in ein tarirtes Wägefläschchen abgegossen (nöthigenfalls abfiltrirt), eingedampft, eine Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und gewogen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sollen sehr gut übereinstimmen und 0,107—0,365 % Glycerin mehr gewinnen lassen, als die übliche Methode.

Liegt ein süsser Wein vor, so muss man, je nach der Menge des vorhandenen Zuckers, die Menge des zuzusetzenden Kalkhydrates, welches jedenfalls im Ueberschuss vorhanden bleiben muss, vermehren, kann aber sonst in derselben Weise arbeiten. Lecco[3]) wandte auf 10 *cc* eines süssen Cyprischen Cervanderie-Weins mit 13,2 % Extract, 9,4 % Zucker und 0,686 % (Wein-) Säure 1 *g* trocknes, pulveriges Kalkhydrat an und erhielt dann völlig zuckerfreies Glycerin. Das aus süssen Weinen abgeschiedene Glycerin ist stets auf Zucker zu prüfen.

Die erste Veröffentlichung Lecco's hat B. Proskauer[4]) Veranlassung gegeben, aus einer unter seinen Auspicien entstandenen Dissertations-Arbeit von Oscar Friedeberg seinerseits Mittheilungen zu machen, welche zur Beurtheilung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Glycerine von Werth sein dürften.

---

[1]) Stärkeres Eindampfen, bei welchem die beinahe ganz trockne Masse ohne Wasserzusatz direct mit absolutem Alkohol extrahirt wird, soll übrigens nach Lecco eher einen günstigen als ungünstigen Einfluſs auf die Resultate der Bestimmung ausüben.

[2]) Man braucht nicht einmal den ganzen heissen alkoholischen Auszug unter Auswaschen des Filters zu filtriren, sondern kann denselben in einem Messcylinder absetzen lassen und einen aliquoten Theil abfiltriren.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 2074.

[4]) Pharm. Centralhalle **33**, 369.

Das nach den »Beschlüssen der vom Kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Commission zur Berathung einheitlicher Wein-Untersuchungsmethoden« erhaltene Glycerin ist nach Proskauer sehr unrein; es soll angeblich bei nicht süssen Weinen nur zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ aus reinem Glycerin bestehen, während für Süssweine die Methode versagt. Friedeberg und Proskauer sind zu besseren Ergebnissen bezüglich Reinheit und Ausbeute des aus Wein zu gewinnenden Glycerins gelangt, nachdem sie die stickstoffhaltigen Verbindungen des entgeisteten Weines mit Phosphorwolframsäure gefällt, das Glycerin dem in gewöhnlicher Weise dargestellten Trockenrückstande nach Clausnizer's[1]) Vorgang durch Extraction mit 96procentigem Alkohol im Soxhlet'schen Extractionsapparate entzogen und dann das Rohglycerin mit Aetheralkohol gereinigt haben. Die Vorschrift zu diesem Verfahren lautet folgendermaassen: 100 *cc* Wein werden auf 30 *cc* eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure und 6 *cc* Phosphorwolframsäure (50procentig) versetzt, der Niederschlag wird filtrirt und gewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade unter Zusatz von trocknem, zerfallenem Kalkhydrat und Quarzsand zur Trockne eingedampft, die Masse in der Schale zerrieben, im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit 96procentigem Alkohol erschöpft, das Extrahirte bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit 25 *cc* wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3) versetzt und nach tüchtigem Umschütteln klar absetzen gelassen. Die klare Flüssigkeit giesst man in ein langhalsiges Kölbchen von 50 *cc* Rauminhalt ab, wäscht den Rückstand mit 10 *cc* des Alkohol-Aethergemisches nach, dampft ein und trocknet im Wasser-Trockenschrank.

Bei dieser Methode dürften sich nach Proskauer die von Lecco (siehe oben) angegebenen Verbesserungen noch mit Vortheil verwenden lassen.

Weder die Legler'sche Methode[2]) zur Bestimmung des Glycerins durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und Bestimmung der entstandenen Kohlensäure, noch das Dietz'sche Benzoylchloridverfahren[3]) haben sich nach Friedeberg und Proskauer zur Bestimmung des Glycerins im Weine bewährt. Von Versuchen, durch fractionirte Destillation des Weinextractes im Vacuum ein reines, zur Wägung geeignetes Glycerin zu gewinnen, wurde mit Rücksicht auf die Arbeit von Törring[4]), welcher sich dieses Gebiet vorbehielt, abgesehen.

---

1) Diese Zeitschrift **20**, 80.

2) Diese Zeitschrift **27**, 516.

3) Ebendas. **27**, 519.

4) Ebendas. **28**, 363.

Ueber die physikalischen Untersuchungsmethoden der Nahrungs- und Genussmittel hat G. Marpmann[1]) eine erste Mittheilung, betreffend Untersuchungen mit dem Refractometer, veröffentlicht.

Ich entnehme derselben die von Marpmann für eine Reihe von reinen Fetten und ähnlichen Substanzen, von ätherischen und fetten Oelen und von anderen organischen Flüssigkeiten gegebenen Zahlen:

Tabelle der Brechungsindices verschiedener fester Körper und fester Fette. [n] D =

Substanz	[n] D
Butterfett, mit Aether extrahirt	= 1,461
« « « unter Zusatz von Natronhydrat extrahirt	= 1,4605
Butter des Handels, filtrirt	= 1,4590
« « « (bayrisch) filtrirt	= 1,4595
« « « (ostpreussisch) filtrirt	= 1,4600
Butterfett (selbstbereitet)	= 1,460
Butterfettsäuren	= 1,464
Gänsefett, filtrirt	= 1,466
Hühnerfett «	= 1,468
Entenfett «	= 1,467
Schweinefett «	= 1,465
Schweinefettsäuren, filtrirt	= 1,468
Hundefett, filtrirt	= 1,466
Puterfett «	= 1,471
Rinderfett «	= 1,460
Rinderfett, frisch geschmolzen	= 1,457
« halberstarrt	= 1,463
« erstarrt	= 1,470
Rinderfettsäuren, geschmolzen	= 1,475
« erstarrt	= 1,4805
Hammelfett, filtrirt	= 1,473 (sehr alt)
Kalbsnierenfett, filtrirt	= 1,461
Wachs, weiss, frisch	= 1,462
« « alt	= 1,450
« gelb	= 1,453
Paraffin	= 1,480
Wallrath	= 1,446

1) Apotheker-Zeitung 7, 312 ff.

Talg	für rothes Licht	= 1,490
Colophon	« « «	= 1,545
Wachs	« « « (Cera alba)	= 1,535
Aloë	« « «	= 1,615
Cocosbutter	« « «	= 1,4563

Tabelle der Brechungsindices fetter und ätherischer Oele bei + 15° C. [n] D =

Anethol, rein	= 1,5560
« aus Anisöl	= 1,5560
Balsam. canadense	= 1,5220
« Peruvianum	= 1,5930
Oleum Absinthii, rein, von Paulcke destillirt	= 1,4935
« « des Handels	= 1,4960
« Amygdalar. amar. äth.	
sine acido hydrocyanico rein P.	= 1,5463
cum « « rein P.	= 1,5420
« Amygdalar. pingue [1]), gepresst von P.	= 1,4735
« « des Handels	= 1,4810
« Anisi stellati des Handels	= 1,5430
« « altes, des Handels	= 1,5450
« « Stearopten	= 1,5550
« Bergamottae des Handels	= 1,4640
« Butyri (Butteröl)	= 1,4630
« Balsami Copaivae rein	= 1,5045
« Balsami peruv. rein	= 1,5478
« Carvi rein P.	= 1,4638
« Cascarillae rein P.	= 1,4865
« Calami P.	= 1,5075
« Chamomillae P.	= 1,5110
« « des Handels	= 1,4710
« « citratum	= 1,4676
« Cassiae rein	= 1,6000
« « ?	= 1,5800
« « direct aus Japan	= 1,5815
« Cedri des Handels	= 1,5300
« « P. aus Bleistiftabfall	= 1,5650
« Cinae sem. rein P.	= 1,4720

[1]) Aus kleineren bitteren Mandeln, sog. Pfirsichkernen.

Oleum Camphorae leicht . . . . = 1,4750
« Foeniculi . . . . = 1,5325
« « crud. rein P. . . . . = 1,5333
« Juniperi baccar. rein P. . . . . . . = 1,4793
« Geranii turcici (Palmaeros.) des Handels = 1,4753
« Jecor. (Fischthran) . . . . = 1,4750
« « (Leberthran) . . . . = 1,4800
« Lini . . . . = 1,4780
« Fagi (Bucheckernöl) . . . . = 1,5000
« Coton. (Baumwollsamenöl) . . . . . . = 1,4730
« « (« raff.) . . . = 1,4740
« ligni Santali Westind. . . . . = 1,5080
« « « Ostind. P. . . . . . . = 1,5100
« « « « . . . . . . = 1,5076
« « « m. 50 % Ol Cedri . . = 1,5075
« Myrrhae äth. . . . . = 1,5255
« Olivar. pur. I . . . . = 1,4710
« « « II . . . . = 1,4670
« « « III . . . . = 1,4690
« Papaveris . . . . = 1,4670
« Paraffini . . . . = 1,4740
« Phellandrii, rein P. . . . . = 1,4900
« Petroselini . . . . = 1,4975
« Pini . . . . = 1,4700
« Petrae . . . . = 1,4750

Petroleum	I. Fract. bei 140-160° C.	II. Fract. bei 190-200° C.	III. Fract. bei 240-260° C.	IV. Fract. bei 290-310° C.
Baku	1,4360	1,4520	1,4670	1,4750
Oelheim	1,4350	1,4500	1,4680	1,4800
Pechelbronn . .	1,4210	1,4440	1,4540	1,4620
Tegernsee . . .	1,4270	1,4370	1,4510	1,4650
Pennsylvanien . .	1,4220	1,4390	1,4540	1,4630

Oleum Rapae . . . . = 1,4720
« « raff. . . . . = 1,4750
« Napi . . . . = 1,4750

Oleum Ricini I	= 1,4900
« « ? II	= 1,4870
« « ? III	= 1,4810
« Rosar., rein, direct vom Producenten in Bulgarien durch P.	= 1,4423!
« Rosar. des Handels	= 1,4675
« Sabinae, v. P.	= 1,4775
« Terebinth.	= 1,4760
« Thymi	= 1,4755
Walfischthran	= 1,4830
Walrathöl	= 1,4700
Wallnussöl	= 1,4910

Die mit P. bezeichneten Oele sind von der Firma R. H. Paulcke in Leipzig selbst rectificirt.

Tabelle der Brechungsindices verschiedener Flüssigkeiten [n] D =

Aceton	1,358
Aether	1,356
Amylanilin	1,522
Amylen	1,387
Aethylalkohol	1,363
Ameisensäure-Aethyläther	1,358
Anilin	1,577
Amylalkohol	1,402
Benzol	1,497
Bromoform	1,567
Buttersäure-Aethyläther	1,380
Chinolin	1,568
Chlorbenzol	1,529
Chloroform	1,449
Collidin	1,501
Cumol	1,498
Cymol α	1,483
Cymol aus Campher	1,480
Essigsäure	1,371

Essigsäureäthyläther	1,368
Essigsäureamyläther	1,392
Glycerin	1,470
Jodäthyl	1,509
Jodamyl	1,489
Kresol	1,544
Lepidin	1.610
Lutidin	1,489
Methylalkohol	1,329
Metacinnameïn	1,593
Menthol	1,455
Monobromnaphthalin	1,660
Nitrobenzol	1,546
Nicotin	1,523
Nitroglycerin	1,474
Octan	1,397
Octylalkohol	1,427
Phenol	1,548
Phenylsulfid	1,623
Phosphor	2,074
Phosphorbromür	1,681
Phosphortribromid	1.683
Phosphortrichlorid	1,514
Phosphoroxychlorid	1,488
Pseudocumol	1,493
Quecksilbermethyl	1,929
Quecksilberäthyl	1,539
Pyridin	1,503
Safrol	1,570
Salicylsäure-Methyläther	1,531
Selenylchlorür	1,653
Schwefelkohlenstoff	1,633
Schwefelchlorür	1,654
Trichlorbenzol	1,567
Triäthylarsin	1,466
Wasser	1,333
Xylol	1,484
Zimmtaldehyd	1,620

Die Anwendung der vorstehenden Zahlen für die Zwecke praktischer Untersuchungen liegt auf der Hand. Bemerkenswerth ist, dass namentlich die Fette ihren Brechungsindex mit zunehmendem Alter durch die mit demselben vorwärts schreitende Zersetzung ändern; in geringerem Maasse soll die Aenderung des Brechungsindex bei den ätherischen Oelen (durch Verharzung, Oxydation u. s. w.) vor sich gehen.

Bei Untersuchung von Gemengen von unverseifbarem und verseifbarem Fett erhält man nach M. Hönig und G. Spitz[1]) die richtigsten Ergebnisse, wenn man nach Morawski und Dembski der durch Verseifen des Fettes gewonnenen alkoholischen Lösung das Unverseifbare durch Ausschütteln mit Petroläther entzieht. Zum Waschen der Petroläther-Lösung verwenden die Verfasser jedoch nicht das sonst übliche Wasser, welches leicht Emulsionen bildet, sondern 50procentigen Alkohol; die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten erfolgt dann ausserordentlich rasch.

Je nach Umständen wählen die Verfasser eine der drei folgenden Modificationen ihres Verfahrens:

A. 7—10 *g* Fett werden mit 20—25 *cc* concentrirter alkoholischer Kalilösung und eben so viel Alkohol 2 Minuten lang (bei Anwesenheit grösserer Mengen schwer- oder unverseifbaren Fettes 5—10 Minuten lang) am Rückflusskühler gekocht, hierauf 30—40 *cc* Wasser zugefügt und nochmals aufgekocht. Nach dem Abkühlen wird die Seifenlösung in einen Scheidetrichter gebracht, das Kölbchen mit 50procentigem Alkohol und darauf mit etwa 50 *cc* Petroläther[2]) in den Scheidetrichter hinein ausgespült, der Inhalt des Scheidetrichters kräftig durchgeschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Der Petroläther trennt sich rasch und scharf von der alkoholischen Seifenlösung. Letztere wird abgelassen, der Petroläther mit je 10—15 *cc* 50procentigem Alkohol 2—3 mal gewaschen und die alkoholischen Waschflüssigkeiten mit der ursprünglichen Seifenlösung vereinigt. Der Petroläther wird sodann in ein trockenes, tarirtes Kölbchen entleert, und das Ausschütteln der alkoholischen Seifenlösung mit Petroläther so oft wiederholt, bis der Petroläther auf Papier keinen Fettfleck hinterlässt. Jeder der Petrolätherauszüge wird zur Entfernung aufgenommener Seife in der angegebenen Weise mit 50procen-

---

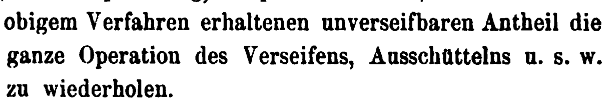
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 565.

2) welcher durch Fractioniren der käuflichen Waare und Verwendung des bei 50—70° C. übergehenden Antheiles derselben gewonnen wird.

tigem Alkohol gewaschen. In der Regel genügen drei Ausschüttelungen mit Petroläther. Die gewaschenen vereinigten Petrolätherauszüge werden abdestillirt, wobei zur Vermeidung des Stossens ein gewogenes Bimssteinstückchen zugesetzt werden kann. Die letzten Reste des Petroläthers werden aus dem Verdunstungsrückstand durch Erwärmen und Ausblasen entfernt [1]) und der Rückstand wird hierauf gewogen.

Bei Anwesenheit grösserer Mengen unverseifbaren oder schwer verseifbaren Fettes (zum Beispiel Talg) empfiehlt es sich, mit dem nach obigem Verfahren erhaltenen unverseifbaren Antheil die ganze Operation des Verseifens, Ausschüttelns u. s. w. zu wiederholen.

Fig. 44.



Die zurückbleibende alkoholische Seifenlösung kann nach dem Verjagen des Alkohols zur quantitativen und qualitativen Bestimmung der vorhandenen Fettsäuren u. s. w. verwendet werden.

Sollen mehrere solcher Untersuchungen neben einander ausgeführt werden, so vermeiden die Verfasser das zeitraubende Ausschütteln der Seifenlösung, indem sie bei ihrer

Methode B die wie früher durch Verseifen gewonnene Lösung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr als 50 *cc* betragen soll, im Kölbchen mit etwa 20 *cc* Petroläther durchschütteln und das Gemisch unter entsprechendem Nachspülen in den Extractionsraum A des Fig. 44 abgebildeten Apparates bringen. Dieser Raum ist mit einer etwa 1 *cm* hohen Schicht Glasperlen beschickt; die Oberfläche des eingefüllten Gemisches soll noch etwa $^1/_2$ *cm* unterhalb der Mündung des Ablaufrohres h zu stehen kommen. Nach Einfügung des trichterförmigen Einsatzes B verbindet man den Apparat mit dem Extractionskölbchen E, giesst vorsichtig noch etwa 20 *cc* Petroläther durch B ein, setzt einen Rückflusskühler auf und erhält den Petroläther im Kölbchen so lange im Sieden, bis sowohl die ablaufende Schicht im Kölbchen als auch die Seifenlösung im Extractionsraum ganz farblos erscheint.

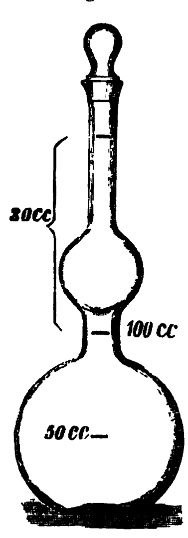
[1]) Ein Zeichen, dass sämmtlicher Petroläther verjagt ist, besteht darin, dass die Schaumbläschen auf der Oberfläche des Oeles während des Erhitzens verschwinden.

Der anfangs wasserhelle Petrolätherauszug im Kölbchen trübt sich während des Kochens stets sehr bemerkbar. Diese Trübung rührt von aufgenommener Seife her, zu deren Entfernung nach beendeter Extraction der Inhalt des Kölbchens im Scheidetrichter, wie früher beschrieben, 2—3 mal mit 50procentigem Alkohol gewaschen werden muss.

Handelt es sich nur um eine annähernde Bestimmung des Unverseifbaren, so kann man nach

Methode C 2—3 *g* Fett (bei sehr hohem Gehalt an Unverseifbarem noch weniger) in dem Fig. 45 abgebildeten Kölbchen mit alkoholischer Kalilauge verseifen, bis 50 *cc* mit Alkohol, bis 100 *cc* mit Wasser auffüllen, nach vollständigem Abkühlen genau bis zur Marke auffüllen, mit 30 *cc* Petroläther durchschütteln, genau 20 *cc* der abgesetzten Petrolätherschicht im tarirten Kölbchen abdestilliren und den Rückstand wiegen. Man erhält mittelst dieses abgekürzten Verfahrens Zahlen, welche bis auf ± 0,5 bis 1 % genau sind.

Fig. 45.



Zur Bestimmung von Verunreinigungen eines Fettes, insbesondere Wasser, welches durch Vermittelung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon bis zu 30 % dem Untersuchungsobject beigemengt sein kann, ohne dass bei oberflächlicher Betrachtung diese Beimengung direct auffiele, werden 20 *g* der Probe in ungefähr 100 *cc* Petroläther gelöst. Die Lösung wird eine Stunde lang der Ruhe überlassen, hierauf durch ein tarirtes Filter mit der Vorsicht filtrirt, dass kein Wassertropfen auf's Filter gelangt. Der Rückstand, sowie das Filter werden mehrmals unter Beobachtung derselben Vorsicht mit Petroläther gewaschen und schliesslich, nachdem durch rasches Abblasen die letzten Reste Petroläther entfernt sind, Kölbchen und Filter gewogen. Man erhält hierdurch das Gewicht des vorhandenen Wassers und Schlammes; nach dem Trocknen bleibt letzterer zurück und kann gewogen werden.

Durch Abdestilliren der Petrolätherlösung erhält man ein gereinigtes Fett, welches zweckmässig zur weiteren Analyse verwendet wird.

Der Wassergehalt kann auch bestimmt werden durch Lösen von 15—20 *g* Fett in Petroläther. Diese Lösung wird in eine bis zur unteren Marke mit Wasser gefüllte Bürette gebracht und nach längerem Absitzenlassen der Wassergehalt direct abgelesen. Die Menge des Schlam-

mes ergibt sich, wie oben, durch Filtriren über ein tarirtes Filter, Waschen mit Petroläther, Trocknen und Wägen.

Im Anschluss hieran möchte ich noch nachtragen, dass Horn[1]) noch besonders darauf aufmerksam macht, dass die Trennung der Seife von Alkali-Carbonaten und -Sulfaten durch absoluten Alkohol nur dann genau ausfällt, wenn das Untersuchungsobject zuerst längere Zeit bei 20—40^0 und dann bei 100—120^0 C. völlig ausgetrocknet war,[2]) da die erwähnten Salze nur in wasserfreiem Alkohol unlöslich sind.

Zur Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Wasserzeichen in Papier soll man[3]) das zu prüfende Papier in Natronlauge[4]) tauchen. War das betreffende Wasserzeichen ein »natürliches«, das heisst durch Eindrücken auf der Papiermaschine oder dem Schöpfsiebe in die noch nasse Papiermasse erzeugt, so tritt dasselbe nach kurzer Behandlung mit Natronlauge um so deutlicher hervor,[5]) und bleibt auch bei längerem Liegen des Papieres in der Lauge stets deutlich sichtbar. »Künstliche« Wasserzeichen, das heisst solche, welche durch Eindrücken beim fertigen Papier erzielt werden, verschwinden — durch Quellung der gedrückten Fasern — bei der Behandlung mit Natronlauge nach kurzer Zeit vollständig aus dem Papier.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ein Titrirverfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure im Harn beschreibt E. Freund.[6]) Dasselbe beruht darauf, dass eine mit Essigsäure und alizarinmonosulfonsaurem Natron versetzte Sulfatlösung bei Zusatz von Barytsalz zuerst alle Schwefelsäure ausfallen lässt, dann aber

---

1) Zeitschr. f. d. chem. Industrie **2**, 85.

2) was übrigens z. B. auch A. R. Leeds (diese Zeitschrift **28**, 263) und Andere vorschreiben. W. L.

3) Mittheil. a. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin durch Pharm. Centralhalle **33**, 340.

4) 60 *g* Aetznatron, 200 *g* Wasser.

5) weil in den Zügen der Wasserzeichen thatsächlich weniger Papiermasse vorhanden ist, letztere aber in der Lauge ihrer Masse entsprechend anschwillt.

6) Wiener klinische Wochenschrift 1891, 958.

einen Ueberschuss des Baryts durch Bildung des roth gefärbten alizarinsulfonsauren Baryums anzeigt.

50 *cc* Harn werden im Becherglas mit etwa 10 Tropfen einer 1procentigen Lösung von alizarinsulfonsaurem Natron, dann so lange tropfenweise mit 5procentiger Essigsäure versetzt, bis der letzte Stich der ursprünglichen Rothfärbung verschwunden und rein orangegelbe Färbung aufgetreten ist. Ist dieser Punkt vorsichtig erreicht, so werden noch 5 *cc* Essigsäure hinzugefügt. Dann wird die Flüssigkeit erhitzt und mit einer Lösung von essigsaurem Baryt, welche in 1 *cc* 0,003 *mg* SO_3 anzeigt (sie enthält 11,22 *g* essigsauren Baryt im Liter), austitrirt. Gegen Ende der Titrirung nimmt die Probe eine röthliche Färbung an; als Endreaction ist jener Moment anzusehen, wo die Farbe deutlich roth wird. Die Farbenänderung ist nur bei weissem Licht gut wahrnehmbar. Die Eigenfarbe des Harns stellt in der Regel kein Hinderniss dar; allzu dunkle Harne sind zweckmässig vorher mit Zinkstaub oder Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme zu entfärben. Vor der Titrirung muss dann das gelöste Zink durch Kochen mit Natriumcarbonat in 60procentiger Lösung entfernt werden. Von demselben Auskunftsmittel kann bei Bestimmung der Aetherschwefelsäuren Gebrauch gemacht werden, um die bei der Zersetzung mit Salzsäure auftretende Dunkelfärbung unschädlich zu machen. Eiweisshaltiger Harn muss vorher durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure von Eiweiss, dann in angegebener Weise von Zink befreit werden. Die harnsauren Salze beeinträchtigen das Verfahren nicht. Nach den von Freund mitgetheilten Versuchen zu schliessen, gibt dasselbe nach erlangter Uebung für klinische Zwecke ausreichend genaue Resultate.

Zur Bestimmung des Eisens im Menschenharn hat N. Damaskin [1]) zwei Verfahren benutzt, welche er ausführlichst beschreibt. Das eine ist ein Titrirverfahren, welches mit der üblichen Titrirung mit Permanganat bis auf unwesentliche Einzelheiten zusammenfällt. Das andere beruht auf colorimetrischem Princip; die Lösung der Harnasche wird mit Rhodankalium versetzt und die erzielte Färbung mit einer unter möglichst gleichen Verhältnissen hergestellten Mischung von Eisenchlorid und Rhodansalz in planparallelen Gefässen verglichen. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Rhodanreaction gestattet das

---

1) Arbeiten des pharmakologischen Instituts zu Dorpat, herausgegeben von R. Kobert. Heft VII, S. 40.

Verfahren relative Abschätzung des Gehalts bei äusserst kleinen Eisenmengen; für genaue Bestimmungen ist es jedoch nicht verwendbar, da es, wie Damaskin zeigt, durchschnittlich um die Hälfte mehr Eisen ergibt, als die Titrirmethode. Ich verweise deshalb betreffs der näheren Ausführung, sowie betreffs sonstiger Einzelheiten auf das Original.

Ueber die Bestimmung der Homogentisinsäure und Gallussäure im Harn. [1]) Mit Rücksicht auf neuerliche Untersuchungen gibt E. Baumann [2]) folgende Vorschrift zur Bestimmung der Homogentisinsäure. 10 *cc* des Alkaptonharns werden in einem Kölbchen mit 10 *cc* Ammoniak von 3 % versetzt. Zu dieser Mischung lässt man unverzüglich einige Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung fliessen, schüttelt einmal um und lässt 5 Minuten stehen. Alsdann werden der Mischung 5 Tropfen Chlorcalciumlösung (1 : 10) und 10 Tropfen Ammoniumcarbonat hinzugefügt. Nach dem Umschütteln wird filtrirt. Das bräunlich gefärbte aber immer ganz klare Filtrat wird mit Silbernitrat geprüft; tritt dabei sofort wieder eine starke Abscheidung von Silber ein, so wird bei dem zweiten Versuch gleich eine grössere (doppelte bis dreifache) Menge $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung zu der Mischung von 10 *cc* Harn und 10 *cc* Ammoniak hinzugesetzt. Kennt man schon annähernd die zur Oxydation erforderliche Menge Silberlösung, so bedient man sich zur Erkennung der Endreaction nur der Prüfung mit Salzsäure. Die Endreaction ist erreicht, wenn das Filtrat vom Silberniederschlag beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine eben noch sichtbare Trübung von Chlorsilber liefert. Bei 4 — 6facher Wiederholung des Versuchs wird dieser Punkt scharf bestimmt. Sind mehr als 8 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung erforderlich gewesen, so muss bei Wiederholung des Versuches die auf 10 *cc* Harn zugefügte Ammoniakmenge auf 20 *cc* erhöht werden. 1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung zeigt 0,004124 *g* Homogentisinsäure an.

Das Verfahren lässt sich nach C. Th. Mörner [3]) auch zur Bestimmung von Gallussäure im Harn benutzen. In Betreff der dabei einzuhaltenden Regeln verweise ich auf Mörner's Mittheilung.

Nachweis von Eiweiss, Albumosen und Peptonen. Der in Eiweisslösung durch Ferrocyankalium erzeugte Niederschlag gibt, wie

1) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 522.

2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **16**, 270.

3) Zeitschrift f. physiol. Chemie **16**, 255.

H. Winternitz[1]) hervorhebt, die meisten Farbenreactionen der Eiweissstoffe, wodurch die Identificirung selbst kleinster Eiweissmengen ermöglicht wird. Am empfindlichsten ist die Millon'sche Probe. Eine geringe Menge des Ferrocyaneiweissniederschlags wird, mit Millon's Reagens gekocht, sofort braunroth. Dann folgt nach Maassgabe der Empfindlichkeit die Biuretprobe, die Reaction von Liebermann (violette Färbung beim Kochen des Niederschlags mit 1—2 *cc* concentrirter Salzsäure) und die Reaction von Adamkiewicz (Violettfärbung bei längerem Kochen des mit Eisessig und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelösten Niederschlags). Andere von Winternitz in gleicher Art versuchte Farbenproben, so die Xanthoproteïnreaction, Blaufärbung mit Molybdänschwefelsäure, Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure und Rohrzucker, erwiesen sich theils als zu wenig empfindlich, theils als unverlässlich.

E. Spiegler[2]) empfiehlt zum Nachweis von Eiweiss im Harn eine Lösung von 8 *g* Sublimat, 4 *g* Weinsäure, 20 *g* Zucker auf 200 *cc* Wasser. Der saure Harn wird direct, oder nach Entfernung des Harnmucins mittelst Essigsäure, auf die Reagensflüssigkeit geschichtet. Eine an der Berührungsfläche auftretende Trübung zeigt Eiweiss an. Die Probe gelingt noch bei einem Gehalt von 0,002 %. Albumose soll die gleiche Reaction geben, nicht aber Pepton.

Die von J. A. Macwilliam als Eiweissreagens verwendete Sulfosalicylsäure[3]) fällt nach Angabe desselben Beobachters[4]) primäre Albumosen in der Kälte; der Niederschlag löst sich beim Erhitzen und fällt beim Abkühlen wieder aus; er löst sich nicht beim Verdünnen, auch nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Probe ist empfindlicher als die Biuretprobe. Deuteralbumose wird durch das Reagens nur niedergeschlagen, wenn seine Lösung mit 2 oder 3 Volumen einer gesättigten Ammonsulfatlösung versetzt wird, Pepton (Magen- und Pancreaspepton) nur nach Sättigung mit Ammonsulfat. Der Peptonniederschlag ist im Ueberschuss von Sulfosalicylsäure und beim Erhitzen, ebenso bei geringer Verdünnung, leicht löslich. Durch Abfiltriren und Auswaschen mit einer Lösung des Reagens lässt sich der Niederschlag von dem

---

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **16**, 439.
[2]) Wiener klin. Wochenschrift 1892, No. 1.
[3]) Diese Zeitschrift **30**, 749.
[4]) British medical Journal 1892, 115.

grössten Theil des Ammonsulfats befreien und gibt dann die charakteristische Biuretreaction viel schöner als in der sonst benutzten, mit Ammonsalz gesättigten Lösung.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Beiträge zur Kenntniss der Schwefelkohlenstoff-Vergiftung hat Alexander Westberg[1]) veröffentlicht. Verfasser fand, dass Schwefelkohlenstoff, gleichgültig in welcher Weise dem Körper zugeführt, bei genügender Menge und Dauer der Einwirkung eine Zersetzung des Blutes zu bewirken vermag, welche in der Bildung des Methämoglobins (und dem mikroskopisch nachweisbaren Zerfall der Blutkörperchen) ihren Ausdruck findet. Die Xanthogensäure, welche im Körper sich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol spaltet, übt keine besonders heftige Wirkung auf das Blut aus, ihre Wirkung entspricht der Menge des abgespalteten Schwefelkohlenstoffs.

In den meisten — besonders in den chronisch verlaufenden — Fällen von Schwefelkohlenstoff-Vergiftung kann der Schwefelkohlenstoff im Blute nachgewiesen werden. Zu letzterem Zwecke brachte Verfasser eine bestimmte Menge — etwa 12—15 *cc* — des zu untersuchenden Blutes direct aus der Ader in den Destillationskolben, mischte sofort mit der Hälfte des Blutgewichtes destillirtem Wasser und destillirte im luftverdünnten Raum unter beständiger Durchleitung eines Kohlensäure- oder Wasserstoffstromes. Durch den Gasstrom sollte das Untersuchungsobject möglichst vollständig vom Schwefelkohlenstoff befreit werden. Hierbei wurde versucht, nach dem Vorgange A. W. Hofmann's, als Vorlage zwei mit einander verbundene Reagensgläser anzuwenden, welche zur Hälfte mit Natronlauge gefüllt waren, die man mit ätherischer Triäthylphosphinlösung überschichtet hatte. Die erhaltenen Niederschläge, welche nach dem Filtriren durch Asbest und Trocknen im Vacuum gewonnen wurden, erwiesen sich jedoch zu gering zur Wägung. Es wurde daher die Menge des zur Abscheidung gebrachten Schwefelkohlenstoffs nur aus der Stärke der entstehenden Niederschläge annähernd geschätzt.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1891; vom Verfasser eingesandt.

Interessant sind noch die Angaben des Verfassers über die Empfindlichkeitsgrenzen einiger zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffs[1]) benutzten Methoden.

Methode des Schwefelkohlenstoff-Nachweises durch Rhodanammonium.

Mischt man Schwefelkohlenstoff mit der fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks und erhitzt die Mischung kurze Zeit, so bleibt bei Verdunstung derselben ein Rückstand von Rhodanammonium zurück; fügt man letzterem nach vorheriger Lösung in Wasser einige Tropfen neutralen Eisenchlorids hinzu, so tritt eine Rothfärbung ein.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze wurde eine alkoholische Lösung von bestimmtem Schwefelkohlenstoffgehalt so weit mit Alkohol verdünnt, bis eine gewogene Quantität (4—5 Tropfen) dieser Lösung durch das oben beschriebene Reagens die eben nachweisbare Röthung erkennen liess. Hierbei konnten 0,00105 *g* Schwefelkohlenstoff (1,05 *mg*) nachgewiesen werden, d. h. 0,21 *g* einer 0,5procentigen Schwefelkohlenstoff-Lösung gaben die Rothfärbung.

Methode des Schwefelkohlenstoff-Nachweises mit molybdänsaurem Ammon und Schwefelsäure.

Eine beliebige bekannte Menge Schwefelkohlenstoff wird mit einigen Tropfen einer 8procentigen alkoholischen Kalilauge versetzt und auf einem Uhrgläschen im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk im Vacuum verdampft. Es hinterbleibt ein Rückstand von xanthogensaurem Kali, welcher sich durch Zusatz von molybdänsaurem Ammon und Schwefelsäure roth färbt. Worauf diese Rothfärbung beruht, ist unbekannt.

Nach dieser Methode geben 0,47 *g* einer 0,142procentigen alkoholischen Schwefelkohlenstoff-Lösung die Empfindlichkeitsgrenze obigen Reagenses; somit sind 0,0006674 *g* Schwefelkohlenstoff (0,6674 *mg*) nachweisbar.

---

[1]) Der zu diesen Versuchen benutzte Schwefelkohlenstoff war zuerst über Aetzkalk (aus Marmor) destillirt. Das Destillat wurde nach einander mit grob gepulvertem Kaliumpermanganat (5 *g* auf 1 *l*), metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfat (25 *g* auf 1 *l*) geschüttelt und schliesslich bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur wiederholt über reines Fett destillirt. Dadurch verlor der käufliche Schwefelkohlenstoff seinen durchdringenden Geruch und wurde als nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten; die Aufbewahrung geschah unter Luftabschluss.



Methode des Schwefelkohlenstoff-Nachweises mit Triäthylphosphin nach Hofmann.

Eine ätherische Lösung von bekanntem Schwefelkohlenstoff-Gehalt wird zu einer gleichfalls ätherischen Lösung von Triäthylphosphin hinzugefügt. Als Empfindlichkeitsgrenze diente die eben bemerkbare Abscheidung eines rothen krystallinischen Niederschlags, welcher aus einer Doppelverbindung von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff ($P[C_2H_5]_3 CS_2$) besteht.

Es ergab sich hierbei, dass 0,26 *g* einer 0,209 procentigen ätherischen Lösung von Schwefelkohlenstoff zum Nachweis genügten, das heisst es waren 0,0005434 *g* (= 0,5434 *mg*) nachweisbar.

Von sonstigen Reactionen des Schwefelkohlenstoffs wären noch zu erwähnen die Schwarzfärbung, welche eine alkoholische Bleizuckerlösung durch Schwefelkohlenstoff erleidet, sowie die gelbe Fällung, welche eine Lösung von xanthogensaurem Kali mit Essigsäure und Kupferacetat gibt; ferner die gelbbraune Fällung einer ammoniakalischen Nickellösung mit xanthogensaurem Alkali, wie die schwarzbraune Fällung einer Kobaltsolution mit letzterer Substanz.

Diese letzteren Reactionen standen jedoch, was die Empfindlichkeit betrifft, den oben angegebenen so weit nach, dass sie bei den Versuchen zum Nachweise des Schwefelkohlenstoffs im Blute keine Verwendung finden konnten.

Ueber die Bestimmung von Thon und Sand im Boden.

Von

Dr. F. Tschaplowitz.

Die Bestimmung des Bodengliedes Thon, oder besser der verschiedenen, mit den bekannten charakteristischen Eigenschaften wirkenden Thone insgesammt, besteht in der Abschlämmung feinster Theile des Erdmaterials, der Aufschliessung desselben mittelst Schwefelsäure und der Berechnung der hierbei aufgeschlossenen Thonerde auf das Aluminiumsilicathydrat $Al_2Si_2O_7 + 2\ H_2O$ — Kaolin, Porzellanthon. Die Gesammtarbeit ergibt, selbst wenn die Aufschliessung im zugeschmolzenen Glasrohr vorgenommen wird, nur annähernde Resultate wegen der verschiedenen Zusammensetzung der Thone — auch sonst noch vorhandener Thonerde — und die Methode kann in beiden Theilen nur eine Conventionsmethode sein. Das ganze Verfahren ist sehr umständlich und zeitraubend. Es wird aus diesem und dem vorher angegebenen Grunde für praktische Zwecke des Pflanzenbaues — um dem Gärtner oder Landwirth befriedigende Auskunft über den Thon- und Sandgehalt seines Bodens zu geben — die Aufschliessung mit Schwefelsäure gewöhnlich unterlassen, um so lieber, als dieselbe auch in so fern unbefriedigende Resultate ergibt, als die damit erhaltenen Zahlen überhaupt bei allen Bodenarten sehr klein, keineswegs dem Grade ihrer physikalischen Eigenschaften entsprechend erscheinen; hervorragend gilt dies von den lehmigen Böden, da sie, wie die nachfolgend untersuchten lehmigen Sandböden, in der That nur geringe Mengen des in Schwefelsäure aufschliessbaren Porzellanthones der obigen Formel, wohl aber andere Thonarten, enthalten. Thonreiche und sehr plastische Böden lassen schon, wie bekannt, mittelst dieser Methode auffällig wenig Thon (von der Zusammensetzung der Forchhammer'schen Formel) erkennen. Der hiesige Lettenboden zum Beispiel, dessen Plasticität die denkbar höchste ist, und dessen wasser-

haltende Kraft, wie unten Seite 492 angegeben, mit 137 % bestimmt wurde, enthält nach der bezeichneten Methode nur 15,67 % Thon. Böden mit 20 oder 30 % zählen zu den Seltenheiten. Lehm und lehmige Sandböden enthalten aber gewöhnlich unter 10 bis unter einige wenige Procente. So zum Beispiel würde der zu den Seite 489 und Seite 499 angegebenen Analysen benutzte lehmige Sandboden, dessen durch ein 3 *mm*-Sieb gesonderte Feinerde eine wasserhaltende Kraft von fast 50 % (49,76 %) zeigte, nach den Seite 499 angegebenen Bestimmungen sogar nur 2,54 % Thon enthalten. Diesen niedrigen Zahlen steht der Landwirth etwas skeptisch gegenüber. Allerdings geben auch mechanische Methoden oft zu hohe Zahlen, weil nach denselben ein beliebiges gröberes oder feineres Material abgeschlämmt und ohne Rücksicht auf sein physikalisches Verhalten mit »Thon« oder »thonhaltig« u. s. w. bezeichnet worden ist. Es wird also für Zwecke des Pflanzenbaues auf irgend eine Weise abgeschlämmt und das fortgeschlämmte Material, als »Thon«, »thonhaltige Theile«, »Thoniges« oder ähnlich bezeichnet, in der Analyse aufgeführt. Fresenius sagt in der »Quantitativen Analyse« 6. Auflage, II., S. 660, dass eine der in dieser Art verfahrenden Methoden, die Schlösing'sche, »nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen den in der Erde enthaltenen Thon allein richtig« angibt. Aehnlich wie Schlösing verfahren auch Wolff, Knop, Wagner u. A. A. Mayer schlämmt mittelst eines anderen, des Schöne'schen Apparates, und die Geologische Landesanstalt, welche ihr bedeutend gröberes Schlämmproduct als »Thonhaltige Theile« bezeichnet, hält die Schwefelsäurebehandlung für besser zum Ziele führend, obgleich, wie in Wahnschaffe's Bodenanalyse Seite 76, Z. 6 angegeben ist, die ganze langwierige und umständliche Operation auch nur »annähernd« quantitativ den Thon feststellt und obgleich ferner der Thon »in den meisten Bodenarten nicht in der reinen Form enthalten ist, wie dies die Forchhammer'sche Formel angibt« (l. c. Z. 9).

Da jedoch von den verschiedenen Analytikern der Grad der Feinheit der abzuschlämmenden Thonpartikel, respective deren hydraulischer Werth, verschieden hoch angenommen wird, so erhält der anfragende Landwirth oder Gärtner aus verschiedenen Laboratorien eben so verschiedene Gehaltsangaben in betreff eines und desselben Bodens, je nach der Methode, nach welcher in dem betreffenden Laboratorium gearbeitet wird. Selbstverständlich nehmen auch die Resultate der Aufschliessung mit Schwefelsäure an diesen Schwankungen Theil.

Von der Thonbestimmung ist weiter die des Sandes direct abhängig, denn alles, was nicht als Thon gefunden wird, wird als Sand angerechnet — nach Abzug des Humus und des in Säure Löslichen — und somit werden auch in betreff dieses Bodenbestandtheiles zwischen weiten Grenzen schwankende Gehaltsangaben erhalten.

So zum Beispiel zeigte ein und derselbe Boden nach den verschiedenen Methoden folgende verschiedene Resultate:

Methode nach:	Schlösing (Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl., II. S. 660)	A. Mayer (Wollny's Forschungen 1882, S. 228)	Wolff-Knop (nach Wagner, »Die Stickstoffdüngung« S. 296)	Orth-Lauffer (nach Wahnschaffe's Bodenuntersuchung S. 28 ff.)
Thon, durch Abschlämmung .	2,55 %	22,45 %	14,25 %	Thonhaltige Theile: 27,14 %
Thon, durch Aufschliessung des Abgeschlämmten mittelst Schwefelsäure	1,256 „	3,50 „	3,21 „	4,57 „
Sand	93,28 „	73,38 „	81,84 „	68,79 „

Verfasser dieses, welcher zunächst nach einer in möglichst kurzer Zeit ausführbaren Methode suchte, vermag nicht, sich einer der durch die angeführten Verfahrungsarten ausgesprochenen Ansichten ganz anzuschliessen.

Fünf verschiedene Kaoline, ein gewöhnlicher Thon, welcher zur Cementfabrikation dient, und ein hiesiger, Lette genannter Boden, welcher sich aber wegen seines grossen Kalkgehalts als Mergel auswies, ergaben nach Abschlämmung auf die unten näher anzugebende Weise, dass bei weitem der grösste Theil der Partikelchen derselben einen geringeren hydraulischen Werth besitzt, als dem Durchmesser von 0,006—0,007 *mm* entspricht, also viel feiner ist, als gewöhnlich angenommen wird.

Bei dieser und allen folgenden, den hydraulischen Werth, den Durchmesser und die Fallgeschwindigkeit betreffenden Zahlen ist die Schöne'sche Arbeit und Anschauung zu Grunde gelegt, nach welcher die Fallgeschwindigkeit der Thonpartikel in Wasser und die Durchmesser derselben sich verhalten, wie folgende Formeln angeben:

$$v = \left(\frac{d}{0{,}0314}\right)^{\frac{11}{7}} mm \text{ und hiernach}$$

$$d = v^{\frac{7}{11}}\, 0{,}0314\, mm,$$

worin d den Durchmesser und v die Geschwindigkeit bedeutet. In Wirklichkeit sind die Durchmesser der Thonpartikel, welche mit gleicher Geschwindigkeit fallen, also von gleichem hydraulischem Werthe sind, selbstredend etwas verschieden, da diese Partikel nicht kugelförmig sind.

Die genannten Kaoline enthielten jedoch auch gröbere sandige Bestandtheile, waren also ungeschlämmt; sie stammten nach Angabe der Handlung aus den nachfolgend mit angegebenen Bezugsquellen. Bei 100 ⁰ C. getrocknet treten folgende Mengen an (ebenfalls bei 100 ⁰ C. getrockneten) Schlämmproducten auf:

Durchmessser der Partikel	Kaolin von Limoges I.	Kaolin von Limoges II.
0,000—0,006 *mm*	56,05 %	44,40 %
0,006—0,008 «	4,20 «	5,38 «
0,008—0,010 «	1,83 «	1,40 «
0,010—0,014 «	6,28 «	6,60 «
0,014—0,100 «	10,17 «	26,90 «
0,100—0,200 «	21,47 «	15,32 «

	von Halle	Meissen	Sedlitz	England (China clay)
0,00—0,006 *mm*	73,15 %	72,50 %	83,82 %	81,24 %
0,05—0,100 «	2,31 «	4,30 «	3,06 «	1,05 «
0,10—0,15 «	schr	geringe	Mengen.	

	Thon von Oppeln		Lette (Mergel) Proskau
0,000—0,006 *mm*	81,00 %	. . . .	35,479 %
0,006—0,1 «	14,28 «	0,006—0,01 *mm*	0,722 «
0,100—0,15 «	5,72 «	0,010—0,10 «	3,602 «
		Lösl.:	52,320 «

Es scheint mir hieraus hervor zu gehen, dass der wesentliche Bestandtheil der Kaoline und der beiden anderen Körper die Körnung von 0,0 bis 0,006 *mm* ausmacht.

Es zeigt dies auch die mikroskopische Untersuchung; selbst bei den stärksten, 2000 bis 2200fachen Vergrösserungen erscheinen die meisten Partikel als unmessbar kleine Punkte.

Es fand sich ferner, dass die Plasticität der Bestandtheile unter 0,006 *mm* Durchmesser grösser war als die gröberer Körnungen, dass sie also mit zunehmendem Durchmesser abnimmt.

Die Plasticität ist eine schwer messbare Eigenschaft; man muss sich begnügen, an deren Stelle die wasserhaltende Kraft zur Beurtheilung heranzuziehen. Aber auch die Ermittelung dieser gelingt bei Thon und Kaolin nur sehr schwierig, weil diese Körper in zu reichlicher Menge durch Papierfilter und Leinwand hindurchgehen, als dass Zahlen von befriedigender Uebereinstimmung erhalten werden könnten. Nach vielen Versuchen fand sich, dass folgendes Verfahren gut übereinstimmende Zahlen ergibt: In ein kleines, nicht flaches Porzellanschälchen, welches sammt einem unten abgerundeten Glasstab tarirt ist, wird eine nicht grosse Quantität, etwa 5,0 *g* des Thons, Kaolins, Schlämmproductes, eingewogen; sind die Substanzen erhärtet, so müssen sie erst zerdrückt werden. Hierauf wird langsam und unter stetem Umrühren bis zur möglichsten Homogenität in kleinen Quantitäten, zuletzt tropfenweise, Wasser zugesetzt, bis die Paste eben zu fliessen beginnt, das heisst, bis eine mittelst des Glasstabes gezogene Furche zwar entsteht, aber alsbald, innerhalb einiger Secunden, wieder verschwindet. Man wägt öfter, geht auch über das Ziel hinaus und notirt stets die Zahlen. Das Zuviel des Wassers lässt man durch Stehen, eventuell sehr gelindes Erwärmen, wieder entweichen und trifft bald den gemeinten Punkt mit ziemlicher Genauigkeit. Man lasse das Wasser aus einer Bürette zufliessen. In den unten angeführten zehn Versuchen gab stets ein Mehr von drei oder vier Tropfen zuletzt den Ausschlag.

I. Kaolin aus Halle:

1) 9,5 *g* verbrauchten Wasser 8,9 *g* (erschien zu hoch) 8,8 *g* genügend = 92,63 %
2) 5,0 „ „ „ 4,62 *g* „ = 92,4 „

Kaolin aus Halle:

II. Körnung 0,0—0,006 *mm* Durchmesser:

1) 5,5 *g* verbrauchten 5,1 *g* Wasser = 92,72 %
2) 5,0 „ „ 4,63 „ „ = 92,6 „

III. Körnung 0,006 *mm*—0,10 *mm* Durchmesser:

1) 1,5 *g* verbrauchten 1,1 *g* Wasser = 73,3 %
2) 3,42 „ „ 2,50 „ „ = 73,1 „

Für die Brauchbarkeit der Methode sprechen noch vier Bestimmungen, ausgeführt an Proben des zur Cementfabrikation dienenden Thones und des hiesigen Lette- oder Mergelbodens:

IV.	1) 5,0 *g*	Thon	gebrauchten	7,5 *g* Wasser	= 150 %
	2) 5,0 „	„	„	7,7 „ „	= 154 „
V.	1) 5,0 *g*	Mergel	gebrauchten	6,9 *g* Wasser	= 138 „
	2) 5,0 „	„	„	6,8 „ „	= 136 „

Es sei hier angeführt, dass mittelst der gewöhnlichen Methode der Bestimmung auf einem Filter No. II zwischen 100 und 140 %, No. V zwischen 100 und 120 % schwankten.

Während also die wasserhaltende Kraft des untersuchten Kaolins 92,25 %, die der feinsten Partikel bis zur Durchmessergrösse von 0,006 *mm* 92,66 % betrug, ergab das Gröbere bloss 73,2 %.

Aus einem hiesigen, schwach lehmigen Sandboden wurde die Körnung, deren Durchmesser sich zwischen 0,01 und 0,05 *mm* bewegt, welche also nach Wahnschaffe mit in die »thonhaltigen Theile« geht, ausgeschlämmt. Die Masse war wenig plastisch und die wasserhaltende Kraft war sehr gering, sie betrug bloss:

1.	38,2 %
2.	37,9 «
also durchschnittlich:	38,05 «

Lufttrocken zerfiel der (geformte) Körper leicht unter dem Drucke des Fingers; wenn dagegen die Masse in einer Schale unter Wasser sich abgesetzt hatte und dann eingetrocknet war, zeigte sie sich fester im Zusammenhang, was aber dem Eisen-, Kalk- und Humusgehalt zuzuschreiben ist. Nach der unten anzugebenden Behandlung mit Säure und mit Alkali, welcher in diesem Falle auch Erhitzen mit Chromsäure folgte, erwies sich das Material als feiner Mineralsand, entbehrte jeder Plasticität und zeigte eine etwa einem krystallinischen Sande, Quarzsande, entsprechende wasserhaltende Kraft von

1. 33,5 %
2. 32,9 « } oder durchschnittlich 32,2 %.

Die Massen von 0,009 oder rund 0,01 *mm* Durchmesser und darüber knirschen ferner zwischen den Zähnen und fallen im Wasser rasch zu Boden, in einem Becherglase von 10 *cm* Höhe in 10 Minuten!

Aus diesen Gründen sollten also diejenigen Körnungen, deren Durchmesser zwischen 0,01 und 0,05 *mm* liegen, und welche die geologische Landes-Anstalt in ihre »thonhaltigen Theile« mit einschliesst, ausgeschieden und nur dasjenige Material als Thon in landwirthschaftlich-bodenkundlichem Sinne angesehen werden, dessen Durchmesser 0,006 *mm*

nicht überschreitet; bei Lehmböden jedoch, welche von solchem Material sehr wenig enthalten, würde als obere Grenze 0,01 *mm* angenommen werden müssen. Von den verschiedenen Anschauungen der Analytiker über die obere Grenze des als Thon oder thonhaltig zu bezeichnenden Materials sind selbstverständlich auch die Resultate der Aufschliessung derselben mit Schwefelsäure abhängig, wie schon die obigen Zahlen zeigen, da auch gröberes Aluminiumsilicat von der Schwefelsäure angegriffen oder zerlegt wird. Der oben benutzte Boden und zwei andere Bodenarten ergaben in dieser Richtung folgende Unterschiede:

	Korngrösse von 0,0 bis 0,010 *mm*	Körnung von 0,0 bis 0,05 *mm* Durchmesser
1.	3,163 % Thon	4,190 %
2.	2,520 « «	3,026 «
3.	3,651 « «	3,932 «

Ist aber die obere Grenze von 0,05 *mm* Durchmesser zu hoch gegriffen, so erscheint die Schlösing'sche von nur 0,0005 *mm*, also dem hundertsten Theile jener Zahl zu niedrig bemessen wegen der oben angegebenen Eigenschaften der Kaoline, speciell der Körnungen bis 0,006 *mm* und bis 0,009 *mm* Durchmesser. Die eben angegebene Zahl der Durchmesser der nach dem Schlösing'schen Verfahren erhaltenen Körnung von 0,0005 *mm* berechnet sich auf folgende Weise: Schlösing lässt[1]) in einem Becherglase von 250—300 *cc* 24 Stunden absetzen. Ein solches Glas oder die Wasserschicht desselben ist 10 bis 12 *cm* hoch; die Fallgeschwindigkeit der in 24 Stunden diesen Raum durchmessen habenden Partikel ist also mindestens nahezu 0,0014 *mm* (genau 0,0013888); dieser entspricht nach obiger Formel ein Durchmesser von nahezu 0,0005 *mm* (genau 0,000477 *mm*). Das Resultat der Schlösing'schen Analyse dürfte in der landwirthschaftlichen Praxis, wenn auch mehr als die der andern Methoden, doch ebenfalls nicht vollständig befriedigen, es fällt zu gering aus. Der oben analysirte Boden zum Beispiel ist ein etwas lehmiger Sandboden, er zeigt, nach Schlösing geschlämmt, nur 2,55 % Thone!

Unter Zugrundelegung der gleichen Formeln findet es sich, dass die obere Grenze der Durchmesser der als Thon oder ähnlich bezeichneten Materialien bei verschiedenen Analytikern die folgenden sind:

---

[1]) R. Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl. Bd. II. S. 663, Zeile 18 v. o.

Schlösing »Thon« . . . . 0,0005 *mm*
Mayer »Thon« . . . . 0,0280 «
Wolff, Knop und Andere »Thon« . . . 0,0100 «
Orth, Laufer »thonhaltige Theile« . . . 0,0500 «

Die grossen Unterschiede in diesen Zahlen, also in den Anschauungen der Agrikulturchemiker, zeigen, dass die erste Schwierigkeit der Aufgabe in der Wahl der oberen Grenze des hydraulischen Werthes, beziehungsweise des Durchmessers liegt. Nach meinen oben mitgetheilten, an Kaolin angestellten Beobachtungen würde man dieselbe bis zur Durchmessergrösse von 0,006 *mm* (oder etwa 0,008 *mm*) zu setzen haben; allein die Lehmböden ergeben dann so geringe Zahlen, dass man an der Zuverlässigkeit der Anschauung, dass Lehm ebenfalls Thon von der Forchhammer'schen Formel enthalte, zweifeln muss; auch sind in den gröberen Körnungen von 0,006 bis 0,010 *mm* Durchmesser noch plastische, sich wie Thon verhaltende Bestandtheile enthalten, wie obige Zahlen zeigen. Die Wahl einer allgemein und einheitlich angenommenen Grenzzahl ist ganz besonders, wie die Zahlen auf Seite 489 ergeben, der Sandbestimmung gegenüber nicht gleichgültig; denn jetzt werden in vier verschiedenen Laboratorien die Sandmengen eines und desselben Bodens ebenfalls sehr verschieden, zum Beispiel in dem Seite 489 angeführten Versuch, zu 68, 73, 81 und 93 Procent gefunden. Wissenschaftlich richtig erscheint es deswegen, bei Thonböden die Zahl van 0,006 *mm* Durchmesser, bei Lehmböden die Zahl von 0,010 *mm* Durchmesser als oberste Grenze der Thonpartikel anzusetzen. Praktisch jedoch empfiehlt es sich, durch Uebereinkommen die Zahl 0,01 *mm* für alle Fälle zu wählen. Der Schöne'sche Schlämmapparat gestattet freilich so feine Körnungen, wie besonders die erstere, nicht abzuschlämmen, alle Uebelstände desselben treten dabei in höchstem Maasse zu Tage.

Die mittelst der Schlämmanalyse erhaltenen Zahlen bedürfen aber noch einer weiteren Correctur, wenigstens bei einigen Verfahrungsarten. Kalk, Eisen und Humus wesentlich überkrusten und verkitten die Thonpartikel, so dass viele derselben dem feineren abschlämmbaren Product entzogen werden. Andrerseits verursacht derjenige Theil dieser Körper, welcher in das Schlämmproduct übergeht, ein Mehrgewicht, und, da diese Körper schon bei der Schlämmung selbst Veränderungen erleiden, Ungenauigkeiten und Unsicherheiten bei der Controlanalyse.

Ein und derselbe Boden ergab, wenn derselbe vor dem Schlämmen (im Schöne'schen Apparat) bloss in Wasser gekocht war, bei vier Be-

stimmungen eine Differenz bis zu 2,2 % Thon (vom hydraulischen Werth bis 0,010 *mm* Durchmesser). Nachdem jedoch die zum Schlämmen bestimmten Proben mit Säure und Alkali behandelt waren, zeigten sich bloss noch Unterschiede bis 0,9 %. Die betreffenden Zahlen sind die folgenden:

	I. Proben bloss in Wasser gekocht:	II. Proben nach dem Kochen in Wasser auch mit verdünnter Säure und Alkali behandelt:
1.	15,273 %	13,923 %
2.	14,614 «	13,835 «
3.	14,954 «	13,219 «
4.	13,056 «	13,002 «
Grösste Differenz:	2,217 %	Grösste Differenz: 0,921 %

Häufig mögen sich die genannten beiden Fehler nahezu compensiren, indessen kann auf einen glücklichen Zufall bei einer so mühevollen Operation doch nicht gerechnet werden.

Ferner stören die begleitenden Körper auch bei der Aufschliessung mit Schwefelsäure, wenn es wünschenswerth erscheinen sollte, dieselbe vorzunehmen.

Salzsäure gewöhnlicher Concentration greift reinen geschlämmten Kaolin an. Jede der oben bezeichneten Kaolinproben gab an Salzsäure nach einmaligem Aufkochen 0,8 bis 1,1 % ein wenig eisenhaltige Thonerde ab. Es wurde deswegen zur vorbereitenden Behandlung 10procentige Säure angewendet. Als Alkali wurde Kali und Natron versucht, dann aber wieder zur Ammonflüssigkeit zurückgegriffen, weil erstere weniger leicht aus den Schlämmproducten zu entfernen sind. Die Ammonflüssigkeit wurde auf 3 % verdünnt.

Die Schlämmung ist, wenn die ausgewählte Körnung, deren grösste Partikel 0,01 *mm* Durchmesser erreichen, abgetrennt werden soll, im Schöne'schen Apparat nur ausführbar, wenn die von A. Mayer angegebenen Verbesserungen[1]) angebracht sind. Sie bestehen in der Verwendung eines ungebogenen Piëzometers und in der Einfügung einer besonderen gebogenen Ausflussspitze neben dem Piëzometerrohr. Auch ist das Zuleitungsrohr vom eigentlichen Schlämmtrichter abgesprengt und mittelst Gummischlauchs mit demselben verbunden. Der Schöne'sche Apparat und das Schlämmverfahren mittelst desselben zeigen jedoch

[1]) Wollny's Forschungen 1882. S. 228 ff.

viele Uebelstände. Vor Allem ist das Verfahren umständlich und zeitraubend. Es muss mit grossen Mengen Erde, 40—50 *g*, gearbeitet werden.

Thonreiche Böden abzuschlämmen erweist sich als besonders schwierig, wenn nicht unmöglich, weil der Thon, ehe er vollständig abgeschlämmt ist, im Grunde des Trichters die bekannte krümelige Gestalt annimmt. Es bilden sich ferner Rinnen und Zugstrassen, welche durch wiederholtes Pressen des Gummischlauchs kaum immer zu zerstören sind. Besonders setzen sich an die Wandung des Schlämmgefässes feine Thonpartikel an, welche schwer zu gewinnen sind. Es bedarf ferner grosser Mengen destillirten Wassers, die in einen auf einem hohen Schranke aufgestellten Ballon gebracht werden müssen. Der Ballon muss neben einem Heber noch mit einer Mariotte'schen Röhre ausgerüstet sein. Das Verdampfen so grosser Wassermengen (10—20 *l*), das Sammeln aus grossen Gefässen und Schalen verursachen Schwierigkeiten und Verluste, wie sie sich wohl auch an den zuletzt (Seite 495) angeführten Zahlen betheiligen mögen. Dass man mittelst dieses Apparates alle möglichen gröberen Korngrössen auszusondern vermag, erscheint mir nicht als eine dem Aufwand an Mühe und Zeit entsprechende Leistung. Wenn überhaupt eine Reihe von Körnungen erforderlich sein sollte, und nicht vielmehr bei der Beurtheilung eines Bodens verwirrend wirkte, so können Siebe — Kupferblechdurchschläge — von hinreichender Genauigkeit hergestellt werden. Wenn auch diese wegen der Ungleichheit der Korngestalt nicht ganz gleiches Material abtrennen, so ist es mir nach den mikroskopischen Untersuchungen unfraglich, dass Körnungen gleichen hydraulischen Werthes noch mehr verschieden sind an Grösse und Gestalt.

Viel rascher, auch unter Aufwand geringerer Wassermengen und der Anwendung eines einfacheren Apparates, kommt man zum Ziel nach folgendem Sedimentirverfahren, welches sich von den gewöhnlichen Verfahren zu seinem Vortheil unterscheidet.

Das gewöhnliche Sedimentirverfahren besteht darin, dass die Probe der Feinerde in einem cylindrischen Gefäss mit Wasser geschüttelt, oder auch nur gründlich aufgerührt und alsdann eine gewisse Zeit lang dem Absetzen überlassen wird. Hierbei vertheilen sich Körner aller Grössen in der ganzen Wassersäule, so dass kleinere, welche sich dem Boden näher befinden als grössere, eher am Boden ankommen als diese, weswegen es viel öfter des Auffüllens einer gleichen Wassermenge bedarf, als wenn sämmtliche Partikel oben auf die Säule geschichtet würden, falls dies möglich wäre. Richard Deetz hat schon einen Apparat,

welcher auf letztere Art die Thonkörper verschiedener hydraulischer Werthe trennen sollte, construirt,[1]) derselbe leidet jedoch an unnöthigen Complicationen. Es ist auch auf eine einfachere Art möglich, thonige Erde — in kleineren Quantitäten von einigen Grammen — auf eine Wassersäule zu schichten und zu Resultaten zu gelangen, welche mindestens eben so genau sind als die mit dem Schöne'schen Apparat zu erreichenden, aber den grossen Vorzug der Zeit- und Wasser-Ersparniss, selbst auch den gewöhnlichen Sedimentirverfahren gegenüber, besitzen.

Die Ausführung des von mir angewendeten Verfahrens, einschliesslich der für unerlässlich angesehenen vorbereitenden Behandlung, gestaltet sich in folgender Weise:

Es werden von der lufttrockenen Feinerde 5—15 *g*, je nach ihrem grösseren oder geringeren Thongehalt, angewendet, mit der 5—6fachen Menge Wasser gekocht bis zur Zerstörung aller Klümpchen; hierauf wird so viel Salzsäure zugefügt, als es zur Auflösung der Carbonate bedarf, schliesslich aber so viel Wasser und Salzsäure zugefügt, dass die Flüssigkeit nahezu 100 *cc* beträgt und 10 % freie Salzsäure enthält, aufgekocht und etwa einen Tag dem Absetzen überlassen. Nun wird decantirt, mit warmem Wasser noch zweimal übergossen und decantirt. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden in einem grösseren cylindrischen Gefässe gesammelt und das sich nach Tagen etwa darin abgesetzt habende Pulver ebenfalls gesammelt, sodann geglüht und den Thonen zugerechnet.

In gleicher Weise wird die Erde mit etwa 100 *cc* 3procentiger Ammonflüssigkeit erhitzt (ohne zu kochen), nach dem Absetzen abgegossen, zweimal mit Wasser übergossen, decantirt und die Flüssigkeit zu gleichem Zwecke wie oben in einem grösseren Cylindergefäss gesammelt und dem Absetzen überlassen. Der nach Schluss der ganzen Operation erhaltene Absatz wird ebenfalls gesammelt, geglüht und gewogen und den Thonen zugerechnet.

Die ziemlich gereinigte Probe wird nun mit Wasser durch das feinste Sieb (0,1 *mm* Maschen) gespült; der Rückstand — gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen — ist Sand. Der Bodensatz aus dem benutzten Wasser wird, nachdem er einen Tag oder länger gestanden und die überstehende Flüssigkeit bis auf etwa 80—100 *cc* abgehebert und

---

[1]) Diese Zeischrift **15**, 428.

zu gleichem Zwecke wie der Säure- und der Alkaliauszug beiseite gestellt wurde, mitsammt den 80—100 *cc* der Flüssigkeit in folgender Weise abgeschlämmt: Ein etwa 8 *cm* weiter und 25 *cm* hoher Cylinder wird bis zur Marke von 20 *cm* mit destillirtem Wasser gefüllt, auf dieses wird mittelst eines Trichters, dessen Rohr bis zur Horizontalen umgebogen ist, vorsichtig der in etwa 80—100 *cc* Wasser vertheilte, in einer kleinen Porzellanschale befindliche Boden aufgeschichtet, wozu es noch etwa 100 *cc* Spülwassers bedarf. Nach zwanzig Minuten, welche Zeitdauer nach der Schöne'schen Formel erforderlich ist, um die Körnungen von 0,0 bis 0,01 *mm* Durchmesser zu gewinnen, wird mittelst eines Hebers, dessen kürzerer Schenkel etwa 2 *cm* aufwärts gebogen ist, abgehebert. Der Bodensatz wird in gleicher Weise so oft behandelt, als das überstehende Wasser nach 20 Minuten nicht vollständig klar ist. Die abgeheberten Wassermengen werden gesammelt, erwärmt und falls sie sich nicht klar absetzen, eingedampft, der bei 150° C. getrocknete und gewogene oder geglühte und gewogene Rückstand enthält die »Thone« oder »Thonarten« und tritt mit Zahlen auf, welche dem Praktiker gute Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Böden geben. Selbstverständlich ist es auch erlaubt, nach vorausgegangenem Trocknen und Wägen des zur Schlämmung bestimmten Materials, die Thone abzuschlämmen, ohne sie zu sammeln, und aus der Gewichtsdifferenz zu berechnen, wodurch die Arbeit sehr vereinfacht wird. Es ist nicht zweifelhaft, dass derselbe wohl stets noch feinste Kieselsäure, vielleicht krystallinische, also Sand, enthält, indessen ist er doch frei von Humus und nicht an Kieselsäure gebundenem Kalk und Eisen, und die Beimischung, welche sie auch sei, verhält sich physikalisch wie Thon. Umgekehrt finden sich selbstverständlich auch in dem gröberen rückständigen Material, welches dem abgesiebten Sande zugerechnet werden muss, noch Aluminiumsilicate, oder können sich wenigstens finden; aber das Verhalten derselben im Boden — ihre wasserhaltende Kraft, Plasticität u. s. w. — charakterisiren sie nicht als Thon im landwirthschaftlich-bodenkundlichen Sinne.

Sollte es wünschenswerth erscheinen, das Schlämmproduct noch mit Schwefelsäure aufzuschliessen, so darf dasselbe, wie bekannt, nicht vorher geglüht werden.

Der zu den Seite 489 angegebenen Analysen benutzte Boden enthielt nach dem mitgetheilten Schlämmverfahren (durch Aufschichten) in zwei Versuchen folgende Mengen:

	I.	II.
Thone: (geglüht)	14,547 %	14,870 %
Sand: «	80,430 «	80,502 «

Thon, durch Aufschliessung mittelst Schwefelsäure 2,54 %.

Die angenäherte Uebereinstimmung mit den nach Wolff-Wagner erhaltenen, Seite 489 angeführten Zahlen ist eine zufällige. Die Schlämmprobe hat demnach etwa eben so viel an Thonpartikelchen aus dem Gröberen gewonnen, als sie in Gestalt von Löslichem abgegeben hat.

Vier Proben der im Versuch Seite 495 benutzten Erde ergaben, auf die beschriebene Weise behandelt, die nachfolgenden Zahlen, neben welchen die durch Schlämmen mit dem Schöne'schen Apparate nach Behandlung mit Säure und Alkali erhaltenen zum Vergleich aufgeführt sind. Zur letzteren Ausführung wurden die Proben in Mengen von 50,0 *g* verwendet, im übrigen ist jedoch ganz analog (in Beziehung auf die gewählten Mengen der Flüssigkeiten) der angegebenen Aufschicht-Methode verfahren worden.

	Schlämmung mittelst Aufschichtens.	Schlämmung mittelst des Schöne'schen Apparates.
1.	13,713 %	13,923 %
2.	13,621 «	13,835 «
3.	13,430 «	13,219 «
4.	13,320 «	13,002 «

Es dürfte hieraus hervorgehen, dass mittelst des gekennzeichneten Verfahrens eben so genaue Resultate zu erzielen sind als mittelst des umständlichen Schöne'schen Verfahrens und Apparates. Das Verfahren des Aufschichtens führt schneller zum Ziel als die gewöhnlichen aber doch auch nicht ungenauen Sedimentirmethoden; beide aber haben immer noch den Vorzug vor dem Schöne'schen Verfahren voraus, dass das abzuschlämmende Material bei ersterer mit wenig Wasser, bei den letzteren mit der ganzen erforderlichen Wassermenge gut umgeschüttelt werden kann vor dem Absetzen, und somit die Krümelbildung ausgeschlossen wird.

Die Zeitdauer der Abschlämmungen im Schöne'schen Apparat ist sehr ungleich und nimmt oft zwei und mehr Tage in Anspruch, besonders auch wegen eines noch hervorzuhebenden Umstandes. Oft erscheint, soviel man sehen kann, das im cylindrischen Theil des Apparates sich bewegende Wasser schon vollkommen klar; wenn dann aber

der verbindende Gummischlauch einmal gepresst wird, steigt wieder eine neue Wolke kleinster Theilchen auf, welche dann den genannten Raum auch noch passirt. Mittelst des Aufschichtverfahrens ist die Schlämmung meist in einem halben Tage beendet.

Was die Aufschliessung mit Schwefelsäure anbelangt, so halte ich dieselbe für den angegebenen Zweck nicht für unbedingt erforderlich. Für wissenschaftliche und andere Zwecke jedoch wird dieselbe, und zwar jetzt nach einer Conventionsmethode, ausgeführt (Wahnschaffe, Bodenuntersuchung S. 65 ff.) unter Erhitzung mit Schwefelsäure bestimmter Concentration im geschlossenen Glasrohr bei bestimmter Temperatur und während festgestellter Zeitdauer.

Dampft man in offener Platinschale ein, so fallen die Resultate ungleich aus, auch wird erst nach zwei- oder dreimaligem langsamem Verdampfen der Rückstand frei von auf diese Weise erschliessbarer Thonerde und es tritt alsdann nahezu Uebereinstimmung in den analytischen Resultaten ein; aber hierbei wird wohl auch anderes Silicat, Hornblende und Feldspath, zersetzt, wenigstens ergab ein Gramm eines Oligoklas nach nur einmaligem Abdampfen schon 2,5 *mg* Thonerde, dieselbe Menge eines Orthoklas 4 *mg*. Auch durch Kochen im Kjeldahl'schen Kölbchen lässt sich der Thon zersetzen; es war aber stets zweitägiges Kochen vonnöthen, um alles Aufschliessbare zu zersetzen und um zur Uebereinstimmung zu gelangen.

Ein Gramm des abgeschlämmten, bei 120° getrockneten Feinsten wurde mit 3 — 4 *g* gesiebten, groben Quarzsandes und 5 *cc* Wasser gemischt und gut geschüttelt, sodann wurden 25 *cc* concentrirte Schwefelsäure zugefügt und gekocht. Nach eintägigem und zweitägigem Kochen, nachdem die Thonerde bestimmt und auf die Forchhammer'sche Formel berechnet war, ergaben sich folgende Zahlen:

	I.	II.
nach einem Tag	3,28 % Thon	3,73 % Thon
« zwei Tagen	4,19 «	«

Nach Behandlung in der Schale ergab derselbe Boden

3,97 %

war also noch nicht vollständig aufgeschlossen.

Nach zweitägigem Kochen einer anderen Bodenprobe im Kjeldahl'schen Kolben und nach 3—4 maligem Eindampfen in offener Schale ergaben sich folgende Zahlen mit annähernder Uebereinstimmung:

	I.	II.
im Kjeldahl'schen Kölbchen	2,559 % Thon	2,482 % Thon
in der Platinschale	2,500 « «	2,521 « «

Das Dargelegte möchte ich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Als Thon im Sinne des landwirthschaftlichen und gärtnerischen Praktikers werden am zutreffendsten diejenigen humus- und carbonatfreien Bodenbestandtheile angesehen, welche in Säure und Alkali obiger Art und Concentration unlöslich sind und deren hydraulischer Werth entweder überhaupt unterhalb des Durchmessers von 0,01 *mm* liegt oder bei den eigentlichen Thonböden höchstens einem Durchmesser von 0,006 *mm*, und nur bei Lehmböden und anderen höchstens 0,010 *mm* entspricht, — auf Grund der physikalischen Eigenschaften, besonders des Mangels an der genügenden wasserhaltenden Kraft und Plasticität der gröberen Bestandtheile.
2. Es ergibt sich, dass die Abschlämmungen mit gleicher Sicherheit, aber in kürzerer Zeit, im Fallcylinder, wie Seite 497 angegeben, ausgeführt werden können, als im Schöne'schen Apparat, welcher besonders in kleinen Laboratorien unhandlich ist und manche Uebelstände zeigt.
3. Die wasserhaltende Kraft, selbst der feinsten Thone, kann mit ziemlicher Sicherheit auf die Seite 491 angegebene Weise ermittelt werden.
4. Der Thon kann auch durch andauerndes Kochen im Kjeldahl'schen Kölbchen aufgeschlossen werden.
5. Als Sand, in gleichem Sinne wie der Thon genommen, ergibt sich alles gleich unlösliche, humus- und carbonatfreie Material von höherem hydraulischem Werth als 0,01 *mm*, respective 0,006 *mm*.

Zur Analyse der in Handelspeptonen vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Von

A. Stutzer in Bonn.

Bei der Einwirkung von Verdauungsfermenten auf Fleisch, oder im weiteren Sinne auf Eiweissstoffe im Allgemeinen, werden lösliche Producte erzeugt. »Albumose« nennt man das vorzugsweise durch Pepsinverdauung entstehende Eiweisshydrat. Pepton bildet sich in grösster Menge durch die Einwirkung des Fermentes der Bauchspeicheldrüse auf Ei-

weiss. Das Pepton dürfte vielleicht als ein Albumosehydrat zu betrachten sein. Der Werth der Handelspeptone ist wesentlich von deren Gehalt an Albumose und Pepton abhängig. Ihre Herstellung geschieht unter Benutzung von Magenschleimhäuten oder Pancreasdrüsen. Seltener mit Verwendung von Carica Papaya oder den Extracten anderer Pflanzen. In vielen Fällen wird das von Leim befreite Fleisch unter starkem Druck nur mit verdünnter Salzsäure behandelt, ohne Anwendung von Fermenten. Die Fabrikation muss so geleitet werden, dass vorzugsweise Albumose und Pepton aus dem Fleisch und anderen zur Verarbeitung benutzten eiweisshaltigen Materialien entstehen und eine weitergehende Zersetzung, eine Bildung von Leucin, Tyrosin und sonstigen für die Ernährung werthlosen Producten möglichst vermieden wird. Ferner soll man darauf achten, dass von dem leimgebenden Gewebe des Fleisches sich wenig löst, weil der Leim und das Leimpepton ohne Zweifel den Nährwerth der Albumose und des Peptons nicht besitzen.

Unter diesen Umständen erscheint die Fabrikation von Handelspeptonen ausserordentlich schwierig. Man berücksichtige ferner, dass alle eiweisshaltigen Substanzen sehr leicht in Fäulniss übergehen und eine schnelle Verarbeitung bedingen. Die Erfahrungen der Aerzte über die Wirkung der Handelspeptone bei Kranken und Reconvalescenten sind aus dem Grunde oft verschieden, weil der Fabrikant nicht immer in der Lage ist, die Lösung grösserer Mengen von Leim oder eine zu weit gehende Zersetzung der Eiweissstoffe (unter Bildung von Leucin, Tyrosin und so weiter) zu vermeiden.

Eine fortlaufende Controle für die Verfertiger der Handelspeptone, bestehend in einer von Zeit zu Zeit zu wiederholenden Werthprüfung des Fabrikates, wurde bisher sehr erschwert, weil es nicht möglich war, durch die chemische Analyse die einzelnen Werthbestandtheile genügend scharf von einander zu trennen. Sollen die Handelspeptone in Zukunft von tadelloser Qualität geliefert werden, so besteht eine der ersten Erfordernisse darin, dass der Fabrikant in die Lage versetzt wird, die Qualität des hergestellten Productes richtig zu beurtheilen, um Verbesserungen des Verfahrens eintreten lassen zu können, falls dies erforderlich ist. Hierzu bietet der nachzuweisende Gehalt des Peptons an Albumose, Pepton, Leim, Leimpepton, sowie an Zersetzungsproducten der Eiweissstoffe die wichtigsten Anhaltspunkte und habe ich in letzter Zeit mit der diesbezüglichen Werthprüfung der Handelspeptone mich beschäftigt. Namentlich suchte ich:

1. die Eigenschaften der sogenannten Fleischbasen und ihr Verhalten gegen Fällungsmittel näher festzustellen;
2. sollte das Verhalten der von Fr. Obermeyer zur Trennung der Peptone von Albuminaten empfohlenen Trichloressigsäure[1]) einer näheren Prüfung unterzogen werden;
3. war mein Bestreben dahin gerichtet, ein einfaches Verfahren zur Trennung des Leims und des Leimpeptons, sowie überhaupt der minderwerthigen Substanzen von den übrigen stickstoffhaltigen Werthbestandtheilen aufzufinden.

I. Das Verhalten der sogenannten Fleischbasen gegen Wasser, Alkohol und einige bei der Analyse von Handelspeptonen in Betracht kommenden Fällungsmittel.

Als Fleischbasen sind bei der Untersuchung zu berücksichtigen: Kreatin, Kreatinin, Taurin, Xanthin, Hypoxanthin, sowie von Zersetzungsproducten: Leucin, Tyrosin und vielleicht auch Harnstoff. Das in Büchern als Bestandtheil des Fleischextractes aufgeführte »Carnin« habe ich vergeblich mir zu verschaffen gesucht. Die übrigen Stoffe bezog ich in bester Qualität von der Firma E. Merck in Darmstadt.

Löslichkeit in Wasser.

Leicht löslich sind: Kreatin, Kreatinin, Taurin, Leucin, Tyrosin, Harnstoff. Von den schwer löslichen Substanzen wurde nach unseren Versuchen durch 100 Theile Wasser bei 17° C. gelöst:

Xanthin	0,260	Theile
Hypoxanthin . . .	0,150	«

Löslichkeit in 95procentigem Alkohol:

Durch 100 Theile Alkohol wurden bei 17° C. gelöst von:

Kreatin . .	0,008	Thle.	entsprechend	0,002	Thle.	Stickstoff
Kreatinin .	0,022	«	«	0,008	«	«
Xanthin . .	0,033	«	«	0,012	«	«
Hypoxanthin	0,027	«	«	0,011	«	«
Taurin . .	0,004	«	«	0,004	«	«
Leucin . .	0,060	«	«	0,006	«	«
Tyrosin . .	0,010	«	«	0,007	«	«

Im Fleischextract wird das Kreatin den wichtigsten Bestandtheil der Fleischbasen bilden. In den Handelspeptonen kann unter Umständen viel Leucin und Tyrosin vorkommen. Vorstehende Bestimmungen der

[1]) Maly's Jahresber. für Thierchemie, Bd. 19, S. 7; daselbst nach „medic. Jahrbücher“ 1888, S. 375.

Löslichkeit wurden nur beiläufig ausgeführt. Wir vermögen der Kenntniss des Verhaltens der Fleischbasen gegen Wasser und Alkohol im vorliegenden Falle einen besonderen Werth nicht beizulegen, weil diese Ermittelungen mit »reinen« Substanzen vorgenommen sind und solche im »unreinen« Zustande, das heisst in Gegenwart verhältnissmässig grosser Mengen von Albumose, Leim oder Pepton eine ganz andere Löslichkeit haben können.

Verhalten gegen einige Fällungsmittel:

	Trichloressigsäure	Jodkalium-Quecksilberchlorid	Quecksilberoxyd
Kreatin, Kreatinin . Xanthin, Hypoxanthin . . . . Taurin, Harnstoff . Leucin, Tyrosin . .	werden nicht gefällt		nicht gefällt
Leim	wird grösstentheils gefällt		theilweise gefällt
Albumose	„ „ „		gefällt
Pepton	nicht gefällt		„
Leimpepton . . .	theilweise gefällt		„

	Ammonsulfat	Phosphorwolframsäure	Kupferoxydhydrat
Kreatin	nicht gefällt	weisser Niederschlag, leicht löslich im Ueberschuss des Reagenses	nicht gefällt
Kreatinin	„	(wie Kreatin)	„ „
Xanthin	„	weisser Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss des Reagenses	„ „
Hypoxanthin . . .	„	(wie Xanthin)	„ „
Taurin . . . . . Leucin . . . . . Tyrosin . . . . . Harnstoff	werden nicht gefällt		—
Leim	wird grösstentheils gefällt	gefällt	gefällt
Albumose	desgleichen	„	„
Pepton	nicht gefällt	„	es scheiden sich nur sehr geringe Mengen aus
Leimpepton . . .	„ „	„	desgleichen

II. Ueber die Einwirkung verschiedener, zur Fällung anderer Bestandtheile von Handelspeptonen empfohlener Chemikalien.

Trichloressigsäure.

Bezüglich der Trichloressigsäure kann ich meine Erfahrungen kurz dahin aussprechen, dass diese ein völlig ungeeignetes Mittel ist, um auch nur mit annähernder Genauigkeit eine quantitative Trennung der in Betracht kommenden Bestandtheile von Handelspeptonen herbeizuführen. Unter gewissen Umständen mag die Säure eine für qualitative Reactionen anwendbare Substanz sein, einen grösseren Werth vermögen wir ihr nicht beizulegen. Wir verzichten darauf, die zahlreichen resultatlosen Analysenzahlen, welche von uns ermittelt wurden, mitzutheilen.

Kupferoxydhydrat.

Das Kupferoxydhydrat verdient ebenfalls (und zwar im Gegensatz zu meinen früheren, damals nicht näher begründeten Annahmen) keine wesentliche Beachtung als Trennungsmittel der Peptone von den Eiweissstoffen. Neben der vollständigen Ausscheidung der Albumose durch Kupferoxydhydrat geht stets auch ein Theil des Peptons mit in den Niederschlag über und lässt sich dieses durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernen. Versetzt man das Filtrat vom Albumoseniederschlage nochmals mit Kupferoxydhydrat, so nimmt das letztere wieder geringe Mengen von Pepton auf. In gleicher Weise verhält sich Leimpepton.

Das Verhalten der Quecksilber-Verbindungen.

Neuere Versuche über die Trennung des Leims von der Albumose und dem Pepton wurden von A. Denaeyer in Brüssel gemacht. Derselbe benutzte als Trennungsmittel Kaliumquecksilberjodid, HgJ_2KJ[1]), später Quecksilberchlorid, $HgCl_2$[2]). Beide Quecksilberverbindungen haben wir genau nach Vorschrift von Denaeyer angewendet, indess gaben sehr zahlreiche Versuche kein so befriedigendes Resultat, wie wir es zu erwarten hofften. Besser bewährte sich für gewisse Zwecke das gelbe, aufgeschlämmte Quecksilberoxyd. Giesst man eine Lösung von Quecksilberchlorid in verdünnte Natronlauge, so entsteht ein gelbrother Niederschlag. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit wird beseitigt und so oft durch Wasser erneuert, bis dieses nach wiederholtem Umschütteln völlig neutral reagirt. Dann lässt man absetzen, bringt

1) Analyst 1890. S. 170. (Referat in „Zeitschr. für angew. Chemie". 1890. S. 651.)
2) Bulletin de l'association belge des Chimistes 1890. Nr. 6.

den gelben Schlamm in eine gut verschliessbare Flasche und bewahrt ihn an einem dunklen Orte auf. Das von uns hergestellte Reagens enthielt ungefähr 15 % HgO und war so dünnflüssig, dass man den Schlamm mit einer Pipette aufsaugen konnte.

Wir verwenden das Quecksilberoxyd bei der Trennung des *Leimpeptons* von anderen in Alkohol löslichen Stickstoffverbindungen.

Leider hat das Quecksilberoxyd auf den *Leim* dieselbe Wirkung wie das Kupferoxydhydrat auf Pepton. Ein Theil des Leims wird durch Quecksilberoxyd nicht gefällt. Ein anderer Theil scheidet sich unlöslich ab. Ich vermag daher den Quecksilberverbindungen eine wesentliche Bedeutung als Trennungsmittel bei der Untersuchung von Handelspeptonen nicht beizulegen.

Von zahlreichen Versuchen erwähne ich nur *eine* Versuchsreihe, da die übrigen gleiche Resultate gaben: Aus einem Gemenge von Pepton, Leim und Albumose wurden durch Phosphorwolframsäure gefällt 1,79 % Stickstoff.

Dagegen durch Quecksilberoxyd bei der ersten Fällung	1,24 %
Im Filtrat von diesem Niederschlage	0,30 «
« « vom zweiten «	0,15 «
« « « dritten «	0,10 «
	1,74 %

Stets wurden reichliche Mengen von Quecksilberoxyd angewendet.

Die Phosphorwolframsäure fällt Leim wie auch Pepton und Albumose vollständig, während in der mit Quecksilberoxyd *einmal* versetzten Flüssigkeit sich noch Leim, nicht aber Pepton oder Albumose im Filtrat nachweisen lässt.

Die Phosphorwolframsäure.

Die Phosphorwolframsäure ist ein bekanntes Fällungsmittel für eine Anzahl stickstoffhaltiger Stoffe. Von den Bestandtheilen des Fleischextractes und der Peptone fällt diese Säure ausser Leim, Albumose und Pepton, noch Xanthin und Hypoxanthin. Die letzteren Basen kommen, weil sie schwer löslich sind, nur in sehr geringer Menge in den genannten Präparaten vor. Kreatin und Kreatinin erzeugen ebenfalls mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag, dieser wird jedoch durch einen gegebenen Ueberschuss des Fällungsmittels leicht gelöst.

Das Ammonsulfat. Stickstoffbestimmung oder Wägung der erhaltenen Niederschläge?

Das Ammonsulfat ist ein bei der Analyse von Peptonen unentbehrliches Salz. Es wird in concentrirter, völlig gesättigter Lösung

kalt verwendet. Die früher von anderer Seite empfohlene Wägung der durch Ammonsulfat gefällten Niederschläge von Albumose und Leim können wir nicht als zweckmässig bezeichnen. Nach unseren Erfahrungen verdient die Bestimmung des Stickstoffs in den durch Ammonsulfat und ebenso auch durch andere Fällungsmittel erzeugten Niederschlägen den Vorzug. Die Menge des gefundenen Stickstoffs ist dann mit einem zu vereinbarenden Factor zu multipliciren. Es gibt kaum eine analytische Methode, welche der Stickstoffbestimmung an Genauigkeit gleich kommt und deren Ausführung so geringe Umstände macht. Die sorgfältige Trocknung und Wägung der hygroskopischen Niederschläge, namentlich wenn diese Salze einschliessen, ist eine lästige und zeitraubende Arbeit.

Als Factor bedienen wir uns der für Proteïnstoffe allgemein eingeführten Ziffer 6,25. Der zu erhebende Einwand, dass der Leim einen anderen Stickstoffgehalt hat wie Albumin oder Pepton, und demgemäss die aus der gefundenen Menge des Stickstoffs berechnete Albumose nicht genau den theoretischen Verhältnissen entspreche, dürfte von untergeordneter Bedeutung sein, weil die Menge des Leims in der Regel gering und die Unterschiede im Stickstoffgehalt der erwähnten Substanzen nicht so bedeutend sind, dass sie einen praktischen Einfluss auf die Beurtheilung des Werthes von Handelspeptonen haben können. Thatsächlich hat man in den letzten Jahren bei der Berechnung des Peptons bereits denselben Factor wie für Eiweiss (nämlich 6,25) ziemlich allgemein in Anwendung gebracht.

III. Der Gang der Untersuchung.

Auf Grund vorstehender Angaben glauben wir folgenden Gang der Untersuchung in Vorschlag bringen zu können:

Gesammtstickstoff, unveränderte Eiweissstoffe.

Von trocknen Präparaten wäge man 5 *g* ab, von extractförmigen 8—10 *g*, von flüssigen 20—25 *g*. Die genau abgewogene Menge wird in ein Becherglas gebracht, mit ungefähr 200 *cc* Wasser übergossen und durch Erwärmen gelöst. Die trübe oder klare Flüssigkeit mache man durch einige Tropfen Essigsäure schwach sauer. Nun wird bis zum Sieden erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit mit Wasser zu 500 *cc* verdünnt. Als Filter benutze man ein möglichst stickstofffreies Papier (z. B. von Schleicher und Schüll). Das feuchte Filter nebst Inhalt wird nach Methode Kjeldahl mit Schwefelsäure aufgeschlossen, der

Stickstoff bestimmt und von dem erhaltenen Resultate der etwaige Stickstoffgehalt des benutzten Filters in Abzug gebracht. Bei der Berechnung multiplicire man die gefundene Zahl mit dem Factor 6,25, um den Gehalt an unveränderten Eiweissstoffen zu finden.

Von dem erhaltenen Filtrat dienen 50 *cc* zur Bestimmung des löslichen Stickstoffs. Die Menge beider Formen von Stickstoff zusammenaddirt gibt den Gesammtstickstoff. Ein gut fabricirtes Pepton enthält kein unlösliches Eiweiss.

Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Alkohol.

Starker Alkohol löst Leimpepton, Leucin, Tyrosin, sowie andere Zersetzungsproducte und einen Theil der Fleischbasen, während Pepton, Albumose, Leim durch Alkohol unlöslich werden. Die Behandlung mit Alkohol ist demnach sehr gut geeignet eine Trennung dieser Bestandtheile herbeizuführen.

Von trocknen Präparaten werden 5 *g* abgewogen und in einem Becherglase mit 25 *cc* Wasser erwärmt. Von dickflüssigen nehme man 20—25 *g*. Ein Zusatz von Wasser ist hier nicht nöthig. Dünne Peptonlösungen werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt, indem man 50 *cc* auf ungefähr die Hälfte eindunstet. Das so behandelte Pepton wird nun allmählich und unter Umrühren mit 250 *cc* absolutem Alkohol übergossen, dies Gemisch einige Minuten lang gerührt, nach Verlauf von 10—12 Stunden die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgewaschen.

A. Die alkoholische Lösung.

Durch Alkohol wurden Leucin, Tyrosin und andere nicht näher bekannte Zersetzungsproducte, bei Fleischpräparaten auch das Leimpepton, sowie ein Theil der Fleischbasen gelöst. Man destillire den Alkohol vollständig ab und löse den Rückstand in Wasser. Sollten beim Lösen sehr geringe Mengen flockiger Ausscheidungen zurückbleiben, so werden solche abfiltrirt; der Stickstoff darin wird bestimmt und dieser zu der gefundenen Menge des später zu ermittelnden Albumose-Stickstoffs addirt.

Die klare Lösung verdünnen wir mit Wasser bis zum Volumen von 500 *cc*, verwenden je 100 *cc* zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs dieser Flüssigkeit und weitere 100 *cc* zur Fällung mittelst gelben, aufgeschlämmten Quecksilberoxyds. Die letztere Analyse wird in der Weise

ausgeführt, dass man die 100 *cc* in einem Becherglase auf ungefähr 40° erwärmt und 10 – 15 *cc* von dem vorhin erwähnten aufgeschlämmten Quecksilberoxyd hinzusetzt. Man rührt die Mischung einige Zeit gut um und filtrirt durch ein möglichst stickstofffreies Filter. Das Filtrat muss völlig klar sein. Das Filter nebst Inhalt wird in Schwefelsäure gelöst und nach dem Verfahren von Kjeldahl der Stickstoff darin bestimmt. Die gefällten Stickstoffverbindungen bestehen aus nicht näher bekannten Zersetzungsproducten von Albumose und Pepton und (bei Fleischpepton) ausserdem aus Leimpepton. Zu den nicht gefällten Stickstoffverbindungen gehören theils die sogenannten Fleischbasen und vorzugsweise weiter gehende Zersetzungsproducte, wie Leucin, Tyrosin und dergleichen.

Wir erachten es in der Regel für zulässig, statt des Quecksilberoxydes in diesem Falle auch Phosphorwolframsäure anzuwenden. Vorhin haben wir gesehen, dass diese Säure — im Ueberschuss angewendet — von den Fleischbasen nur Xanthin und Hypoxanthin fällt. Letztere beiden Substanzen sind in Wasser und insbesondere in Alkohol sehr schwer löslich, so dass die Alkohollösung des Peptonfabrikates nur Spuren davon enthalten kann, welche auf das Ergebniss der Stickstoffbestimmung keinen wesentlichen Einfluss ausüben.

Bei der Untersuchung der bisher von uns geprüften Handelspeptone wurde in dieser Flüssigkeit durch Phosphorwolframsäure stets derselbe oder fast genau derselbe Gehalt an Stickstoff gefunden, als nach Anwendung von Quecksilberoxyd.

B. Der Rückstand.

Das Filter, welches zur Trennung der Alkoholfällung von den in Alkohol löslichen Bestandtheilen benutzt wurde, breitet man auf einer Uhrschale flach aus und befördert den Inhalt des Filters durch Wasser mittelst einer Spritzflasche in das bereits benutzte Becherglas. Die wässrige Flüssigkeit wird im Wasserbade erwärmt bis der Alkohol vollständig verdunstet ist und nun sogleich durch ein möglichst stickstofffreies Filter gegossen. Ein geringer Theil der Albumose pflegt durch die Einwirkung des Alkohols unlöslich geworden zu sein, und ist es nöthig, diese Albumose auf dem Filter zu sammeln, sie mit heissem Wasser auszuwaschen und den Stickstoff darin zu bestimmen. Die gefundene Menge des Stickstoffs wird dem später zu ermittelnden Albumosestickstoff hinzuaddirt.

Das gesammte Filtrat verdünne man auf 500 *cc*, hiervon dienen je:

50 *cc* zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs,
50 « « « von Albumose, Leim, Pepton,
100 « « « « Pepton,

der Rest der Flüssigkeit wird bis auf ein geringes Volumen eingedampft und nun zum qualitativen Nachweis von wirklichem Pepton verwendet.

Albumose, Pepton, Leim.

50 *cc* der Lösung werden mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen : 3 Volumen Wasser) kalt versetzt und so viel Phosphorwolframsäure hinzugefügt, bis durch letzteres Reagens eine weitere Ausscheidung nicht mehr erfolgt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und der Stickstoffgehalt des Niederschlages bestimmt.

Pepton.

100 *cc* der wässrigen Lösung dampfe man in einer Porzellanschale bis auf 8—10 *cc* ein. Nach dem Erkalten fügt man mindestens 100 *cc* einer gesättigten, kalten Lösung von Ammonsulfat hinzu, rührt gut um, sammelt den Niederschlag in einem Filter und wäscht mit kalter, gesättigter Lösung von Ammonsulfat aus. Sodann setzen wir den Trichter, in welchem sich der in dem Filter gesammelte Niederschlag befindet, auf einen markirten Kolben von 500 *cc* Rauminhalt, lösen die Ausscheidung nebst anhängendem Ammonsulfat durch Uebergiessen mit lauwarmem Wasser und verdünnen das Filtrat zu 500 *cc*. Hiervon dienen 100 *cc* zur Bestimmung des Stickstoffs. Ferner wird in weiteren 100 *cc* dieser Flüssigkeit der Gehalt an Schwefelsäure festgestellt, indem wir die abgemessene Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit Salzsäure schwach sauer machen, zum Sieden erhitzen, während des fortdauernden Siedens mit Hülfe einer Pipette tropfenweise eine hinreichende Menge von Chlorbaryum-Lösung hinzufügen, und das ausgeschiedene Baryumsulfat nach dem Auswaschen und Glühen wägen.

Das verwendete Ammonsulfat pflegt nicht immer ein völlig neutrales Salz zu sein, und ist es unerlässlich durch eine Analyse des betreffenden Ammonsulfates das jeweilige Verhältniss von Stickstoff zu Schwefelsäure (beziehungsweise zu Baryumsulfat) zu ermitteln und hiernach dann zu berechnen, wie viel Stickstoff dem aus der zu untersuchenden Lösung abgeschiedenen Bariumsulfat entspricht. Vom Gesammtstickstoff der Lösung

wird der in der Flüssigkeit vorhandene Stickstoff des Ammonsulfats — welcher durch Berechnung aus der gefundenen äquivalenten Menge der Schwefelsäure sich ergibt — in Abzug gebracht. Die Differenz beider Stickstoffzahlen entspricht dem durch Ammonsulfat gefällten Stickstoff des Leims und der Albumose. Da der Stickstoff in Form von Albumose, Leim und Pepton bereits gemeinschaftlich ermittelt wurde, lässt der Gehalt an Peptonstickstoff sich berechnen.

Zum qualitativen Nachweis von wirklichem Pepton dient ein Theil der vorhin erwähnten, durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Albumose, Leim und Pepton enthalten kann. Zur Abscheidung der beiden ersten Stoffe versetzt man die Flüssigkeit mit so viel Ammonsulfat, dass ein Theil dieses Salzes ungelöst bleibt. Die abgeschiedene Albumose, der Leim und das ungelöste Ammonsulfat werden abfiltrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen einer sehr dünnen Lösung von Kupfersulfat gemischt und reichliche Mengen einer concentrirten Natron- oder Kalilauge hinzugefügt. Man achte darauf, dass die Menge des Kupfers nicht zu gross ist, weil sonst die eigenthümliche Rothfärbung nicht zu erkennen ist und eine blaue Färbung eintritt.

Leim.

Wir haben zahlreiche Versuche ausgeführt, um den Leim durch Zusatz irgend welcher Chemikalien abzuscheiden oder überhaupt eine Trennung der in den Handelspeptonen enthaltenen leimartigen Substanzen von dem wirklichen Pepton herbeizuführen. Diese Versuche haben indess zu keinem Ergebniss geführt. Dagegen hat die Bestimmung von kleinen Mengen von Leim in solchen Präparaten mit Hülfe des bekannten Viscosimeters von Engler uns gute Dienste geleistet und glauben wir das Verfahren empfehlen zu dürfen, so lange eine bessere Methode zur Bestimmung des Leims nicht aufgefunden ist.

Als Vergleichsobject dient eine jedesmal frisch zu bereitende, wässrige Lösung eines völlig leimfreien Peptons, am besten Serumpepton. Man löst 200 *g* Serumpepton (auf Trockensubstanz berechnet) in Wasser und verdünnt zum Gesammtvolumen von 1 *l*.

Handelt es sich um den Nachweis geringer Mengen von Leim, so werden folgende, 10 % Pepton enthaltende Normallösungen hergestellt:

1. eine Mischung von 125 *cc* Serumpeptonlösung mit 125 *cc* Wasser,
2. 0,62 *g* Gelatine, gelöst in 125 *cc* Wasser und 125 *cc* Serumpeptonlösung
3. 1,25 « « « « 125 « « « 125 « «
4. 1,87 « « « « 125 « « « 125 « «
5. 2,50 « « « « 125 « « « 125 « «

Wir verwendeten weisse Gelatine bester Qualität, wie solche bei bakteriologischen Untersuchungen gebraucht wird. Gutes Serumpepton ist im Handel zu haben. Von dem zu untersuchenden Peptonpräparate löse man so viel in Wasser, dass diese Lösung 10 % Trockensubstanz enthält. Obige 5 Lösungen, sowie die letzterwähnte, werden in Kochkolben von ungefähr 300 *cc* Rauminhalt gegossen und die Kolben in Wasser gestellt, welches durch Zusatz von Eis auf 10° C. abgekühlt ist. Hierin lässt man die Kolben bei annähernd gleich bleibender Temperatur 3 Stunden lang stehen und prüft die einzelnen Flüssigkeiten dann im Viscosimeter möglichst schnell hinter einander bei genau 20° C. Es empfiehlt sich, den Inhalt jedes einzelnen Gefässes vor dem Eingiessen in das Viscosimeter durch Einstellen der Kolben in wärmeres Wasser auf eine Temperatur von 20° allmählich zu bringen und nicht alle Kolben gleichzeitig der höheren Temperatur auszusetzen. Steigt die Wärme auf mehr als 20°, so ist es unzulässig, diese Flüssigkeit sogleich nach dem nochmaligen Abkühlen auf 20° zu verwenden, weil dann Zahlen erhalten werden, welche mit den anderen nicht vergleichbar sind. Man darf von der niedrigen Temperatur nicht höher gehen, als bis zu dem Wärmegrade, bei dem die Prüfung der Viscosität stattfinden soll. Diese Forderung ist durch den Umstand begründet, dass die physikalische Beschaffenheit der Leimlösung bei höherer Temperatur sich ändert und durch Abkühlen der vorige Zustand nicht sofort wieder hergestellt wird.

Handelt es sich um die Untersuchung stark leimhaltiger Präparate, so gebrauche man als Normalflüssigkeiten Lösungen von Serumpepton, welche einen höheren Gehalt an Leim haben und führe man die Untersuchung bei 25° C. aus, weil bei 20° eine solche Leimlösung zu dickflüssig sein würde.

Für den Nachweis sehr geringer Mengen von Leim ist es empfehlenswerther, die Untersuchungen bei noch niedrigeren Temperaturen als 10° C., wenn nöthig bei 0—1° C., vorzunehmen. In diesem Falle wird das Wasserbad des Viscosimeters mit Eis gefüllt. Die

Anwendung künstlicher Kältemischungen und eine Erniedrigung der Temperatur auf weniger als 0° ist unzulässig.

Das Vorhandensein von $^1/_4$ % Leim kann mit Sicherheit im Viscosimeter nachgewiesen werden. Bei diesbezüglichen Versuchen wurden beispielsweise folgende Zahlen erhalten:

Setzte man die Viscosität der 10procentigen Lösung des Serumpeptons gleich 100, so wurde durch Zugabe von 0,25 % Gelatine bei unseren Versuchen die Viscosität gefunden zu:

bei 0 bis 1° C.	bei 15° C.	bei 20° C.
130	114	106

Enthielt die Flüssigkeit:	So war die Viscosität: bei 15° C.	bei 20° C.
0,50 % Gelatine	116	106
0,75 « «	119	106
1,00 « «		109
1,50 « «		126

Die Unterschiede sind demnach bei niedrigen Temperaturen am grössten. Selbstverständlich ist es nicht möglich eine stärkere Leimlösung bei geringen Wärmegraden zu untersuchen, weil sie dann vollständig starr ist.

Zum Schluss bemerken wir nochmals, dass es durchaus nöthig ist, alle Lösungen, welche im Viscosimeter geprüft werden sollen, in vollständig gleichartiger Weise zu behandeln, und sie zuvor einige Stunden lang kalt zu stellen. Nur unter dieser Voraussetzung ist es möglich, den Leimgehalt eines Handelspeptons mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln.

Da die Bestimmung aller übrigen stickstoffhaltigen Bestandtheile auf der Ermittelung des Stickstoffs beruht, so dürfte es zweckmässig sein, auch aus dem gefundenen Gehalt an Leim den Stickstoff zu berechnen. Wir schlagen vor, in gleicher Weise wie bei den Eiweissstoffen, als durchschnittlichen Gehalt des Leims an Stickstoff 16 % anzunehmen. Die von uns benutzten Gelatinesorten hatten 14,5—15 % Stickstoff und im völlig trocknen Zustande nahezu 17 %. Im Interesse eines einheitlichen Verfahrens dürfte die Annahme des Factors 6,25 sich empfehlen.

Durch die vorstehend beschriebenen Verfahren finden wir in den in Alkohol unlöslichen Antheilen des Handelspeptons den in Form von

Albumose, Pepton und Leim vorhandenen Stiskstoff. Zählen wir diese Stickstoffmengen zusammen und ziehen sie ab von dem Gesammtstickstoff des in Alkohol unlöslichen Antheils, so drückt die Differenz die Menge desjenigen Stickstoffs aus, welcher in den in Alkohol nicht löslichen sogenannten Basen enthalten ist.

Unter den letzteren pflegte, sofern das Fabrikat aus Fleisch bereitet wurde, das Kreatin vorherrschend zu sein, zumal sich das Kreatin leicht in Wasser und schwer in Alkohol löst. Ich bezweifle, ob es zweckmässig sein wird, aus dem Stickstoffgehalt die Menge der Fleischbasen zu berechnen, unter Annahme eines gemeinschaftlichen Factors. Soll dies dennoch geschehen, so schlage ich den Factor 3,12 vor, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalte von 32 % Stickstoff.

Es enthält:			
	Kreatin	32,82 %	Stickstoff
	Kreatinin	37,87 «	«
	Xanthin	36,84 «	«
	Sarkin	41,18 «	«
	Taurin	11,20 «	«
	Mittelzahl	32 %	Stickstoff.

Da der Hauptbestandtheil dieser Basen, das Kreatin, rund 32 % Stickstoff enthält und die Mittelzahl ebenfalls 32 ist, dürfte dieser Factor der beste sein.

Für die in Alkohol löslichen Fleischbasen kann dagegen dieser Factor keine Anwendung finden, weil dieselben unter Umständen vorzugsweise aus Leucin und Tyrosin bestehen. Tyrosin enthält nur 7,73 % Leucin 10,69 % Stickstoff.

In neuerer Zeit werden gute Peptone in den Handel gebracht, welche nicht aus Fleisch, sondern aus Serum, Eiweiss oder anderen Materialien gewonnen sind, und würde für solche die Annahme des Factors 3,12 gar keine Berechtigung haben. Es ist daher vielleicht besser, die Berechnungen und Angaben in folgender Weise zu machen:

Man ermittelt die organische Trockensubstanz des Präparates. Dickflüssige oder extractförmige Peptone werden in wenig Wasser gelöst und die Lösung in einer Platinschale unter Zugabe von reichlichen Mengen ausgeglühten Sandes. welcher selbstverständlich zu wägen ist. bei 96 bis 99 ° C. ausgetrocknet, bis eine Abnahme des Gewichtes nicht mehr stattfindet. Das Trocknen bei einer über 100° liegenden Tempe-

ratur ist unzulässig. Pulverförmige Peptone werden ohne Zugabe von Sand bei der angegebenen Temperatur getrocknet. Die Aschenbestimmung des Präparates führe man in üblicher Weise aus. Die für Albumose, Leim und Pepton gefundenen Stickstoffmengen, sowie den Stickstoff des in Alkohol löslichen Leimpeptons, beziehungsweise der durch Quecksilberoxyd oder durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffverbindungen der alkoholischen Lösung (nachstehend »in Alkohol lösliche peptonisirte Stoffe« genannt), multiplicire man mit dem Factor 6,25, addire die Ergebnisse dieser Berechnungen und bezeichne das an der Gesammtsumme der organischen Trockensubstanz fehlende als »sonstige Extractivstoffe« unter gleichzeitiger Angabe des Stickstoffgehaltes derselben. Wünschenswerth ist es ferner kurz mitzutheilen, wie viel von dem Stickstoff der sonstigen Extractivstoffe in dem benutzten Alkohol löslich und wieviel darin unlöslich ist. Hat bei der Herstellung des Peptons eine zu weit gehende Zersetzung stattgefunden, so ist die Menge der in Alkohol löslichen und nicht fällbaren Stickstoffverbindungen grösser als bei normalem Verlauf der Fabrikation.

Als Beispiel führe ich die Resultate einer Untersuchung von Fleischpepton an. Dasselbe enthielt:

Organische Trockensubstanz . .	19,01 %	mit 3,09 % N
Salze und Mineralstoffe	2,54 «	
Wasser	78,45 «	

Die organische Trockensubstanz enthielt:

10,58 %	Albumose mit	1,69 % N
1,37 «	Pepton mit	0,22 « «
1,93 «	in Alkohol lösliche peptonisirte Stoffe mit	0,31 « «
0,75 «	Leim mit	0,11 « «
4,35 «	sonstige Extractivstoffe	0.76 « «

Von dem Stickstoff der letzt genannten Extractivstoffe lösten sich 0,58 % in Alkohol.

Ueber die Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken.

Von

Dr. **Adolf F. Jolles** in Wien.

(Mittheilung aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium
von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.)

Die Ansichten über das lösende Mittel bei der Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken gehen bekanntlich noch aus einander und man kann auf Grund der erfolgten Publicationen zwei Richtungen hervorheben, von welchen die eine das Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure, die andere das Aufschliessen mit Salzsäure empfiehlt. In der am 30. August 1890 in Wien abgehaltenen Versammlung der Vorstände und Beamten österreichischer landwirthschaftlicher Versuchsstationen hat der Referent Dr. von Lorenz für die Analyse der Thomasschlacken das Maercker'sche Verfahren genau in derselben Fassung empfohlen, wie es auf der Bonner Versammlung der Versuchsstationen im Jahre 1889 vorgeschlagen wurde. — Ich habe nun wiederholt Gelegenheit gehabt, Thomasschlacken sowohl nach der Molybdänmethode, als nach dem Maercker'schen Verfahren zu analysiren, wobei ich in Bezug auf den Phosphorsäuregehalt stets Differenzen erhielt, die in proportionalem Verhältnisse zu dem Kalkgehalte der Thomasschlacken standen. Diese Differenzen sind auf die schon vielfach hervorgehobene Thatsache zurückzuführen, dass der bei dem Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschiedene Gyps Theilchen von phosphorsaurem Kalk einschliesst, welche der Lösung entzogen blieben.

Aehnliche Phosphorsäureverluste habe ich aber auch bei der Aufschliessung mit Salzsäure constatiren können, und glaube ich von der Bekanntgabe meiner Beleganalysen um so eher Abstand nehmen zu dürfen, als bereits die Litteratur ein genügendes Material aufweist, welches obige Angaben bestätigt.

Im vorigen Jahre haben nun H. und E. Albert[1]) in Biebrich auf Grund zahlreicher Versuche nachstehendes Untersuchungsverfahren für die Gesammtphosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken empfohlen und auch in ihrem Fabrikslaboratorium eingeführt.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 280.

»5 *g* feines Phosphatmehl werden in einem Kolben von 500 *cc* Inhalt mit etwas Wasser angefeuchtet und mit 40 *cc* Salzsäure von 16—20° Bé. auf dem Sandbade gekocht. Man kocht so lange, bis nur wenige Cubikcentimeter eines dicken Breies von Kieselsäuregallerte übrig bleiben, lässt erkalten und gibt etwas Wasser hinzu. Man schüttelt so lange, bis die dicken Kieselsäureklumpen ganz fein vertheilt sind, füllt dann mit Wasser zu 500 *cc* auf und filtrirt. 50 *cc* des Filtrates werden mit 15 *cc* Joulie-Lösung versetzt (400 *g* Citronensäure werden mit Ammoniak von 0,9 specifischem Gewicht zum Liter aufgefüllt) und dann in der bekannten Weise mit Magnesiamischung gefällt, geglüht und gewogen. Man braucht nicht zu befürchten, Kieselsäure in den Magnesianiederschlag zu bekommen, denn vielfache Versuche haben ergeben, dass das Eindampfen der salzsauren Schlackenlösung zur dicken Gallerte genügt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. (Falls eine titrirte Uranlösung vorhanden ist, so löst man, wenn man das Vorhandensein von Kieselsäure vermuthet, den nassen Niederschlag auf dem Filter in wenig Salpetersäure und titrirt in bekannter Weise.)«

Ich habe diese Methode und zur Controle die Molybdänmethode bei zahlreichen Thomasschlackenproben in meinem Laboratorium ausführen lassen und es resultirte, dass die Albert'sche Methode sowohl in der gewichtsanalytischen als maassanalytischen Ausführung gegenüber der Molybdänmethode viel zu hohe Resultate liefert.

Die Ursache dieser Differenzen dürfte nur in der nicht vollständigen Abscheidung der Kieselsäure zu suchen sein. Nach obiger Angabe wird das Thomasschlackenmehl mit Salzsäure so lange gekocht, bis sich die Kieselsäure in dicken Klumpen abscheidet, wobei nach den zahlreichen Versuchen von H. und E. Albert das Eindampfen der salzsauren Lösung zur dicken Gallerte genügen soll, um die Kieselsäure unlöslich zu machen.

Diese Behauptung kann ich nach meinen Analysen-Ergebnissen nicht bestätigen, da ich in den Magnesianiederschlägen immer das Vorhandensein von Kieselsäure constatiren konnte.

Ich habe nun den Magnesianiederschlag in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, bei 120° C. im Luftbade erhitzt, wieder in Salzsäure gelöst, filtrirt und die Kieselsäure gewogen.

Je nach der Kochdauer waren die Differenzen verschieden, und ich erhielt nur dann übereinstimmende Resultate mit der Molybdänmethode,

wenn ich das Thomaschlackenmehl mit Salzsäure kochte, vollständig zur Trockne eindampfte und im Luftbade bei 120 ^{0} C. erhitzte.

Es wäre somit diese Methode dahin zu modificiren, dass die Kieselsäure vollständig zur Trockne eingedampft und erst hierauf der weitere Gang der Analyse beibehalten wird.

Was nun die maassanalytische Bestimmung betrifft, so habe ich den feuchten Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia in wenig Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, in Essigsäure gelöst und mit Uranlösung titrirt. Die erhaltenen Resultate haben zufälligerweise mit den gewichtsanalytischen nach Albert übereingestimmt, so dass ich anfangs glaubte, in dem Niederschlage von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia sei keine Kieselsäure vorhanden.

Thatsächlich aber fand ich, wie schon erwähnt, in jedem Niederschlage wägbare Mengen von Kieselsäure; ich hätte also nach der Controltitration mit Uranlösung weniger Phosphorsäure erhalten müssen, als durch Wägung, was aber nicht der Fall war.

Es treten eben auch hier Fehlerquellen auf, die sich entgegenwirken und sogar gegenseitig aufheben können.

Der wesentlichste Fehler dieser Methode liegt in der Unzuverlässigkeit des Indicators und habe ich häufig beobachtet, dass die Braunfärbung nicht sofort, sondern erst nach mehreren Minuten auftritt.

Ich glaube, es sollte jetzt allgemein bei Düngeranalysen der bereits auf der Chemikerversammlung in Hannover im Jahre 1889 angenommene Antrag beherzigt werden, demzufolge »die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nicht mehr als zeitgemäss und daher als unzulässig erklärt wird«.

Ich erlaube mir nun für die Phosphorsäurebestimmung im Thomasschlackenmehl die nachstehende Modification der Methode von H. und E. Albert in Vorschlag zu bringen:

5 *g* feines Thomasschlackenmehl werden in einer Schale mit etwas Wasser angefeuchtet, mit 40 *cc* Salzsäure von circa 20 ^{0} Bé. gekocht und vollständig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird im Luftbade bei 120 ^{0} C. erhitzt, nach dem Erkalten mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wird auf 500 *cc* aufgefüllt, hiervon werden 50 *cc* mit Citratlösung versetzt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich mit Magnesiamixtur gefällt, hierauf wird der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen.

Ich habe nach diesem Analysengange Resultate erhalten, welche mit den nach der Molybdänmethode ziemlich übereingestimmt haben, und erlaube ich mir aus meinem umfangreichen Analysenmaterial nachstehend einige Beleganalysen folgen zu lassen:

Bestimmung der Gesammtphosphorsäure im Thomasschlackenmehl.

Bezeichnung	P_2O_5 %				Differenz zwischen der Methode Albert und der Molybdänmethode %	Differenz zwischen der modificirten Albert'schen und der Molybdänmethode %
	nach der Molybdänmethode	nach H. & E. Albert Biebrich		nach vollständiger Abscheidung der Kieselsäure		
		durch Wägung	durch Lösen des feuchten Niederschlages in HNO_3 und Titration mit Uranlösung			
I.	17,56	18,47	18,63	17,67	a) bei der Wägung + 0,91 b) bei der Titration + 1,07	+ 0,11
II.	16,47	17,84	17,76	16,51	a) + 1,37 b) + 1,39	+ 0,04
III.	18,38	19,58	19,89	18,40	a) + 1,20 b) + 1,51	+ 0,02

Bei Controlanalysen, das heisst solchen, durch welche der Analytiker sich selbst oder andere Chemiker controliren soll, oder bei Schiedsanalysen, sollte nur die Molybdänmethode zulässig sein.

Eine Methode Thallium durch Titration zu bestimmen.

Von

K. Sponholz.

In neutraler oder saurer Lösung lässt sich ein Thalliumoxydulsalz durch Bromwasser in ein entsprechendes Thalliumoxydsalz überführen. Die Oxydation geht momentan vor sich, und da auch das Ende derselben durch ein Gelbwerden der Lösung genügend scharf angezeigt wird, so kann diese Reaction zur quantitativen Bestimmung des Thalliums benutzt werden; es entsprechen zwei Atome Brom einem Atom

Thallium. Es wurden zum Beispiel für 0,2176 *g* $TlNO_3$ = 0,1669 *g* Tl verbraucht 10,5 *cc* Bromwasser, welches im Cubikcentimeter 0,01244 *g* Brom enthielt; 0,0008175 Atome Tl entsprechen somit 0,001635 Atomen Brom, oder 1 Atom Tl = 2 Atomen Brom.

Thallium gewogen (als $TlNO_3$)	Thallium gefunden	
0,4894 *g*	0,4889 *g*	Mittel
	0,4891 »	0,4890 *g*
0,1669 »	0,1660 »	
	0,1669 »	Mittel
	0,1660 »	0,1666 *g*
	0,1673 »	
0,0166 »	0,0155 »	Mittel
	0,0158 »	
	0,0164 »	0,0159 *g*

Zur Ausführung der Titration bereitet man sich vermittelst Jodkaliums und unterschwefligsauren Natrons eine etwa $^1/_6$ normale Bromwasserlösung (bei Bestimmung grösserer Thalliummengen eine concentrirtere) und lässt, indem man die in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilte Bürette mit der Spitze in die saure Thalliumlösung taucht, so lange das Brom hinzufliessen, bis durch einen Ueberschuss an Brom eine nicht zu verkennende Gelbfärbung der Thalliumlösung eintritt. Das Eintauchen der Bürette in die Lösung ist nothwendig, da sonst durch Verdunsten des Broms die Bestimmung ungenauer wird; ebenso muss die Lösung angesäuert werden, da, wie bekannt, Thalliumoxydsalze durch Wasser sich zersetzen und nach Abscheidung von dunklem Thalliumoxydhydrat das Ende der Reaction nicht sicher erkannt werden kann. Zur Correctur ist die Menge Brom zu bestimmen, welche eine der Thalliumlösung volumengleiche Wassermenge deutlich gelb färbt; dieselbe ist gering, bedingt aber doch die aus den angeführten Zahlen zu ersehenden Abweichungen vom Mittelwerth. Der Titer der Bromlösung muss bei jeder Füllung der Bürette von neuem bestimmt werden, was bei der bequemen Methode mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron rasch geschehen ist. Die Titration muss bei der starken Verdunstung des Broms sofort vorgenommen werden und thut man gut, wenn man aus einer etwa 50 *cc* fassenden Bürette nur die ersten 30 bis 35 *cc* benutzt, oder es muss der Titer vor und nach der Titration bestimmt werden.

Dorpat, Universität.

Die Fällung der Thonerde bei Gegenwart von Lithiumsalzen.

Von

K. und E. Sponholz.

Bei der Analyse Lithion haltender Thonerdesilicate wird nach Angabe der Autoren die Thonerde mit Ammoniak gefällt, wobei die Fällung bis fünfmal wiederholt werden muss, um in schwefelsaurer Lösung die Thonerde vollständig von dem Lithion zu befreien. Da bei der Trennung der Thonerde von Calciumoxyd das essigsaure Ammon sich geeigneter erwiesen hat als das Ammoniak — wie wohl schon bekannt, jedenfalls ist diese Methode von Professor Lemberg bei seinen Silicatanalysen angewandt worden — so lag es nahe, im essigsauren Ammon auch für die Trennung des Lithiums von der Thonerde ein geeignetes Reagens zu suchen und wie es scheint zu finden.

Als Versuchsmaterial für die ausgeführten Analysen dienten Ammoniak-Alaun und neutrales Lithiumsulfat. Die Fällung der Thonerde als basisch-essigsaure geschah in der Art, dass die mit essigsaurem Ammon versetzte, mässig verdünnte Lösung der Salze kurze Zeit auf dem Dampfbade erhitzt wurde, wobei durch etwas während des Erhitzens hinzugefügtes Ammoniak die schwach saure Reaction erhalten blieb. Die Thonerde wurde auf dem Saugfilter mit heissem, etwas essigsaures Ammon enthaltendem Wasser gewaschen, bis sich im abfliessenden Waschwasser mit einem Vogel'schen Taschenspectroskop kein Lithium mehr nachweisen liess. Dabei erwies es sich als praktisch, den Evacuationsapparat erst dann in Thätigkeit zu setzen, wenn die Thonerde bereits vollständig auf das Filter gebracht war; das Auswaschen hat schneller ein Ende und lässt sich mit weniger Wasser bewerkstelligen. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, so thut man am Besten, den Niederschlag nur theilweise auszuwaschen und die Fällung noch einmal vorzunehmen, durch $^1/_4$stündiges Waschen wird dann die zum zweiten Mal gefällte Thonerde lithiumfrei. Auch eine zweimalige Fällung ist immerhin eine grosse Zeitersparniss gegen eine fünfmalige. 0,5 *g* Thonerde lassen sich durch einmaliges Fällen in $1\,^1/_4$ Stunde vollständig von 0,2 *g* Lithion befreien, sowohl Waschwasser als die Thonerde selbst zeigen die Lithiumlinie nicht mehr.

Ob die Fällung der Thonerde aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung vorgenommen wird, ist, anders als bei der Trennung durch

Ammoniak, von keinem Belang. Die Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden beeinträchtigt die Vollständigkeit der Trennung nicht.

Abgewogen:		Gefunden:		
0,3379 g Al_2O_3	und 0,0993 g Li_2O	0,3375 g Al_2O_3	und 0,0990 g Li_2O	(2mal gefällt)
0,2575 „ „	„ 0,0603 „ „	0,2551 „ „	„ 0,0603 „ „	„ „
0,2454 „ „	„ 0,0099 „ „	0,2435 „ „	„ 0,0097 „ „	(1mal gefällt)
0,1928 „ „	„ 0,0449 „ „	0,1921 „ „	„ 0,0449 „ „	„ „

Das Lithion wurde als Sulfat bestimmt und war thonerdefrei.

Dorpat, Universität.

Zur Frage nach dem Fluorgehalt der Knochen und Zähne.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von

Dr. S. Gabriel.

Seit einiger Zeit mit Untersuchungen über die Constitution der in den Knochen enthaltenen Mineralstoffe beschäftigt, habe ich der alten Streitfrage nach dem Fluorgehalt der Knochen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Obgleich die darauf gerichteten Versuche nur einen Theil einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit bilden, halte ich es doch für angezeigt, einige Ergebnisse derselben jetzt schon zur öffentlichen Kenntniss zu bringen, und zwar mit Rücksicht auf die neuerdings über denselben Gegenstand gemachten Angaben von Ad. Carnot.

Carnot hat ein Verfahren zur Bestimmung des Fluors[1]) ausgearbeitet, welches sich im Princip an die älteren Methoden anlehnt; er führt das Fluor auch in Fluorsilicium über, fängt aber dasselbe nicht, wie Fresenius[2]) in gewogenen Absorptionsröhren auf, sondern leitet das Gas in eine Lösung von Fluorkalium und wägt das hierbei entstehende Kieselfluorkalium.

Carnot hat nach dieser Methode eine Anzahl von Fluorbestimmungen ausgeführt[3]), von welchen die auf frische Knochen bezüglichen hier mitgetheilt sein mögen:

---

1) Comptes rendus **114**, 750.
2) Diese Zeitschrift **5**, 190.
3) Comptes rendus **114**, 1189.

I. Mittelstück eines menschlichen Schenkelknochens.
II. Kopf desselben.
III. Schenkelknochen des Ochsen.
IV. Knochen der Seekuh.
V. Schenkelknochen des Elephanten.
VI. Elephantenzahn.
VII. Elfenbein.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Gehalt an $CaFl_2$ in Procenten	0,35	0,37	0,45	0,63	0,47	0,43	0,20

Aus diesen Zahlen geht unzweideutig hervor, dass der Fluorgehalt der Knochen höchst unbedeutend und jedenfalls viel geringfügiger ist als in der Regel angenommen wird. — Wenn man berücksichtigt, welche Fülle von Vorsichtsmaassregeln nach Fresenius nothwendig ist, um das Fluor quantitativ in Fluorsilicium überzuführen, dass man hierbei eben so leicht zu viel als zu wenig Fluor erhalten kann, so wird man mit der Möglichkeit zu rechnen haben, dass obige Zahlen ganz oder zum Theil in die analytischen Fehlergrenzen fallen.

Ich bin der Frage nach dem Fluorgehalt der Zähne von zwei gänzlich verschiedenen Seiten näher getreten. Ich operirte mit der Asche von Rinderzähnen und habe diese Substanz zunächst einer möglichst genauen und erschöpfenden Analyse unterworfen. Die Summe aller hierbei ermittelten Bestandtheile belief sich auf 99%; mithin ergab sich eine Differenz, wie sie bei Knochen- und Zahnanalysen häufig beobachtet wird und wesentlich dazu beigetragen hat, die Ansicht von dem Vorhandensein grösserer Fluormengen in den Knochen zu unterstützen. Um nun zu sehen, in wie fern dieser Differenz eine factische Bedeutung zukommt und in wie weit sie durch Analysenfehler und sonstige Zufälligkeiten bedingt ist, habe ich dieselbe Zahnasche nach verschiedenen, nachstehend skizzirten Methoden untersucht:

1. Kalk aus essigsaurer Lösung mit Ammoniumoxalat, im Filtrat die Magnesia mit der äquivalenten Menge Phosphorsäure durch Ammoniak, im Filtrat vom Ammoniummagnesiumphosphat der Rest der Phosphorsäure durch Magnesiamixtur gefällt.
2. Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.
3. Trennung der Phosphorsäure von den Basen durch Zinn (Fresenius, quantitat. Analyse, 6. Auflage, Bd. I, S. 406).

4. Trennung der Phosphorsäure von den Basen durch Eisen (a. a. O. S. 409).
5. Trennung der Phosphorsäure von den Basen durch Silber (a. a. O. S. 415).

Es war zu erwarten, dass der Werth des oben erwähnten Deficits, falls dasselbe ganz oder zum Theil auf Analysenfehlern beruhte, je nach der Art der angewandten Methode schwanken und eventuell ganz verschwinden würde. Diese Erwartung traf nicht ein. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen für die beiden Hauptbestandtheile der Knochen, Kalk und Phosphorsäure, zeigten zwar geringe Schwankungen, jedoch blieb das Deficit als solches auch dann bestehen, wenn die höchsten Werthe combinirt wurden. Die angeführten Analysen sprachen daher entschieden für die Gegenwart des Fluors. Das ziemlich constant beobachtete Deficit von 1 % würde dem ansehnlichen Fluorgehalt von 1,7 % entsprechen.

Wurde nun mit der muthmaasslich ziemlich fluorreichen Zahnasche die bekannte Aetzreaction auf Fluor angestellt, so fiel dieselbe äusserst schwach aus und liess die Gegenwart des Fluors überhaupt zweifelhaft erscheinen. Es wurden nur Hauchbilder erhalten, welche bekanntlich für die Anwesenheit des Fluors nicht streng beweisend sind. Mischte man dagegen der Asche 1,7 % Fluor in Form von reinem Fluorcalcium zu, so traten Aetzbilder auf, deren Schärfe nicht den geringsten Zweifel an dem Vorhandensein des Fluors aufkommen liess.

Um über die Empfindlichkeit und den diagnostischen Werth der Aetzprobe ein sicheres Urtheil zu gewinnen, habe ich eine ganze Reihe vergleichender Versuche ausgeführt, welche theils an Zahnasche, theils an Mischungen derselben mit steigenden Mengen von reinem Fluorcalcium angestellt wurden. Dieselben ergaben ein ganz unzweideutiges Resultat; sie zeigten, dass es bei strenger Einhaltung aller für das Zustandekommen der Reaction nothwendigen und günstigen Bedingungen gelingt, noch 0,2 % Fluorcalcium, beziehungsweise 0,1 % Fluor mit aller Sicherheit nachzuweisen. Während 1 *g* Zahnasche, wie erwähnt, nur Hauchbilder gab, lieferte eine Mischung von 0,998 *g* Asche mit 0.002 *g* Fluorcalcium stets eine deutliche, bleibende Aetzfigur. Ich halte mich auf Grund dieser Versuche zu der Behauptung berechtigt, dass der Fluorgehalt der von mir untersuchten Zahnasche 0,1 % nicht erreicht.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Carnot ergibt sich also hier ein höchst unbedeutender Fluorgehalt; derselbe sinkt jedoch

noch unter das Niveau der Carnot'schen Zahlen, er ist überhaupt niedriger als alle bisher in der Litteratur verzeichneten Werthe und nähert sich in bedenklichem Grade der Null. Der Annahme, dass es auch fluorfreie Knochen und Zähne gibt, steht nur der Umstand entgegen, dass die Knochenasche bei Anstellung der Aetzprobe ganz constant Hauchbilder liefert, während dieselben bei indifferenten Stoffen, wie Kieselsäure und dergleichen nur vereinzelt vorkommen.

Aus dem Gesagten geht ferner hervor, dass das oben erwähnte Deficit[1]) kein Ausdruck für den Fluorgehalt der Zahnasche sein kann. Es ist naheliegend, dasselbe auf die Anwesenheit eines in den Zähnen bisher nicht beobachteten Elementes zurückzuführen; die nach dieser Richtung angestellten Versuche haben bisher wenig Anhaltspunkte geliefert, doch sind dieselben noch nicht abgeschlossen.

Die vorstehend angeführten Untersuchungen habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor H. Weiske im thierchemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Beiträge zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Von

Carl Arnold und **Konrad Wedemeyer.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.)

I. Die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel.

Bekanntlich lässt Kjeldahl[2]) die mit Schwefelsäure gekochte organische Substanz noch mit Kaliumpermanganat oxydiren; später fand Wilfarth[3]), dass die Anwesenheit von Quecksilberoxyd die Zerstörung der organischen Substanz bedeutend beschleunigt, hierauf wurde von

---

[1]) Carnot's Analysen weisen ein solches Deficit nicht auf, sondern stimmen merkwürdiger Weise fast genau auf 100%, obgleich dieselben auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen können; wir finden darin weder Alkalien, noch Schwefelsäure angeführt, zwei Bestandtheile, welche in den Knochen, wie ich mich überzeugt habe, auch dann nicht fehlen, wenn man sie mit kochendem Wasser erschöpfend extrahirt hat. Carnot's Untersuchungsmethoden sind aus seiner eingangs citirten Abhandlung nicht ersichtlich.

[2]) Diese Zeitschrift **22**, 370.

[3]) Diese Zeitschrift **24**, 458.

Arnold[1]) gezeigt, dass die Oxydation durch zwei gleichzeitig vorhandene Metallsalze (namentlich Quecksilberoxyd und Kupfersulfat) noch rascher zu Ende geführt wird, und schliesslich zeigte Gunning[2]), dass der Zusatz von Kaliumsulfat ebenfalls eine vorzüglich beschleunigende Wirkung besitzt. Es war nun von Interesse nachzuweisen, mit welchen der vorgeschlagenen Oxydationsmittel die Zerstörung der organischen Substanz und die Ueberführung in Ammoniak am raschesten bewirkt wird, und ob nicht vielleicht durch Combination der betreffenden Oxydationsmittel es gelingen würde, den Stickstoff in Azo-, Chinolin- und Pyridinverbindungen, welcher bislang nur zum Theil durch Schwefelsäure etc. in Ammoniak verwandelt werden konnte (Arnold, Archiv der Pharm. 1886, Heft 18), ebenfalls vollständig in Ammoniak überzuführen. Wir führen von den zahlreichen Versuchen die nachstehenden als besonders beweiskräftig an. Da bei der Behandlung nach Gunning starkes Schäumen eintritt und eine ununterbrochene Ueberwachung nothwendig wäre, so empfiehlt es sich, zuerst nur mit Schwefelsäure und dem vierten Theile ihres Gewichtes an Kaliumsulfat zu kochen und erst nach 10 — 15 Minuten langem Kochen den Rest des Kaliumsulfats hinzuzufügen. Bis zur vollständigen Entfärbung, respective Blaufärbung, der Substanz erforderte:

Nach Gunning: ($40\,g\ H_2SO_4 + 20\,g\ K_2SO_4$)	Nach Arnold: ($40\,g\ H_2SO_4 + 1\,g\ CuSO_4 + 1\,g\ HgO$)	Nach Gunning-Arnold: ($40\,g\ H_2SO_4 + 20\,g\ K_2SO_4 + 1\,g\ HgO + 1\,g\ CuSO_4$)
	1 *g* Antipyrin	
40 Minuten	35 Minuten	20 Minuten
	1 *g* Benzoësäure	
45 Minuten	40 Minuten	30 Minuten
	1 *g* Phenol	
50 Minuten	45 Minuten	30 Minuten
	1 *g* Eiweiss	
50 Minuten	40 Minuten	18 Minuten.

Hieraus ergibt sich, dass die Gunning'sche und Arnold'sche Methode gleich schnell zum Ziele führen, bei der Combination beider Methoden die Oxydationsdauer auf $^1/_2$ bis $^1/_3$ abgekürzt wird. Bei

---

1) Archiv d. Pharm. **24**, Heft 18 (1886); diese Zeitschrift **25**, 581 (1886).

2) Diese Zeitschrift **28**, 188.

Gegenwart von Quecksilbersalzen ist der Zusatz von Kaliumsulfid vollkommen überflüssig, wenn man beim Destilliren an Stelle von Zinkkörnern 2—3 *g* Zinkstaub zusetzt, wodurch auch das Stossen vollkommen vermieden wird; es ist jedoch der Zinkstaub wie alle anderen Materialien vor seiner Anwendung auf einen etwaigen Stickstoffgehalt zu prüfen.

Jedenfalls verdient aber die Gunning'sche Methode, da sie ein vollkommen farbloses Oxydationsproduct liefert, wenn es sich nicht um Zeit-, respective Gasersparniss handelt, vor den beiden anderen Methoden den Vorzug, wenn man zur Vermeidung des Schäumens wie vorstehend angegeben verfährt. Es erforderten zur vollkommenen Oxydation nach Gunning:

> 1 *g* Fleischmehl 22 Minuten, 1 *g* Mehl 20 Minuten, 1 *g* Wachs 22 Minuten, 1 *g* Erdnussschalen 34 Minuten, 1 *g* Chinarinde 16 Minuten.

II. Verhalten von Verbindungen, welche den Stickstoff in ringförmiger Bindung enthalten.

1. Chinolintartrat. Berechnet 4,28 % Stickstoff. 0,580 *g* nach Gunning behandelt waren nach 40 Minuten farblos und wurde hierauf noch 2 Stunden gekocht. Gefunden 0,02415 *g* = 4,17 % Stickstoff. 0,3755 *g* nach Gunning-Arnold nach 35 Minuten farblos, hierauf destillirt. Gefunden 0,0161 *g* = 4,29 % Stickstoff.

2. Chinolin. Berechnet 10,84 % Stickstoff. 0,6176 *g* nach Gunning behandelt ergaben 0,02083 *g* = 3,37 % Stickstoff. 0,728 *g* nach Gunning-Arnold behandelt ergaben 0,07843 *g* = 10,77 % Stickstoff. 0,7992 *g* nach Gunning-Arnold behandelt ergaben 0,0850 *g* = 10,76 % Stickstoff.

3. Cocainhydrochlorid. Berechnet 4,12 % Stickstoff. 0,3737 *g* ergaben nach Gunning 0,00700 = 1,90 % Stickstoff. 0,4851 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0195 *g* = 4,0 % Stickstoff.

4. Phenylpyrrol. Berechnet 9,79 % Stickstoff. 0,6658 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0651 *g* = 9,75 % Stickstoff.

5. Thallinsulfat. Berechnet 6,0 % Stickstoff. 0,8892 *g* ergaben nach Gunning 0,0315 *g* = 3,55 % Stickstoff, 0,4148 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,02485 *g* = 6 % Stickstoff.

6. Antipyrin. Berechnet 14,89 % Stickstoff. 0,7075 *g* nach Gunning-Arnold $2^1/_2$ Stunden gekocht ergaben 0,0672 *g* = 9,6 % Stickstoff. 0,6221 *g* nach Gunning-Arnold 30 Minuten gekocht ergaben 0,0602 *g* = 9,69 % Stickstoff. 0,4356 *g* nach Gunning-Arnold 2 Stunden gekocht und hierauf mit Kaliumpermanganat oxydirt ergaben 0,04148 *g* = 9,52 % Stickstoff. 0,658 *g* nach Gunning-Arnold fünf Stunden gekocht ergaben 0,0848 *g* = 12,90 % Stickstoff. Auch bei 10—15stündigem Kochen, bei nachfolgender Oxydation mit Kaliumpermanganat, Baryumsuperoxyd, Bleisuperoxyd etc., bei Zusatz von Phosphorsäureanhydrid konnten keine besseren Resultate erzielt werden. Vermehrung des Quecksilberoxyds oder Cuprisulfats auf das 3—6fache führten Stickstoffverluste herbei.

7. Orexin. Berechnet 11,49 % Stickstoff. 0,5065 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 1 Stunde gekocht 0,0576 *g* = 11,40 % Stickstoff.

III. Verhalten von Verbindungen, welche durch Stickstoffatome verkettete Gruppen enthalten.

8. Akridin. Berechnet 7,82 % Stickstoff. 0,795 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,06265 *g* = 7,88 % Stickstoff.

9. Safranin. Berechnet 15,37 % Stickstoff. 0,5469 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0714 *g* = 13,06 % Stickstoff.

10. Magdalaroth. Berechnet 11,85 % Stickstoff. 0,5523 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0439 *g* = 7,9 % Stickstoff.

11. Orange 10. Gefunden nach Dumas 11,04 % Stickstoff. 0,4834 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 1 Stunde gekocht 0,05372 *g* = 11,1 % Stickstoff.

12. Azobenzol. Berechnet 15,38 % Stickstoff. 0,4988 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0770 *g* = 15,44 % Stickstoff.

13. Azoxybenzol. Berechnet 14,14 % Stickstoff. 0,7484 *g* nach Gunning-Arnold 1 Stunde gekocht ergaben 0,08365 *g* = 11,20 % Stickstoff. 0,525 *g* nach Gunning-Arnold 3 Stunden gekocht ergaben 0,0504 *g* = 9,6 % Stickstoff. Im Halse des Kolbens befand sich ein braunes Sublimat, jedenfalls daher rührend, dass ein Theil des Azoxybenzols bei dem Siedepunkte der Mischung sich verflüchtigt.

14. Diazoamidobenzol. Berechnet 21,32 % Stickstoff. 0,3376 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0245 *g* = 7,25 % Stickstoff. Es wurde also nur der Stickstoff des Ammoniakrestes erhalten. Andere Diazoverbindungen bilden nur Spuren von Ammoniak.

IV. Verhalten einiger anderen Stickstoffverbindungen.

15. Guanidinrhodanid. Berechnet 47,46 %. 0,6011 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,288 *g* = 47,40 % Stickstoff. Dasselbe Resultat wurde nach Gunning erhalten.

16. Phenacetin. Berechnet 7,82 % Stickstoff. 0,3956 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,03087 *g* = 7,80 % Stickstoff. Dasselbe Resultat wurde nach Gunning gefunden.

17. Synthetischer Indigo. Berechnet 10,68 % Stickstoff. 0,4828 *g* ergaben nach Gunning 0,04707 *g* = 9,8 % Stickstoff. 0,2628 *g* ergaben nach Gunning-Arnold 0,0275 *g* = 10,5 % Stickstoff.

18. Sulfaminol. Berechnet 5,66 % Stickstoff. 0,5288 *g* ergaben 0,0304 *g* = 5,7 % Stickstoff.

19. Piperazin. Berechnet 32,55 % Stickstoff. Beim Uebergiessen mit der Schwefelsäure fand sofort Entwickelung weisser Nebel statt. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure konnte keine Entwickelung von Dämpfen beobachtet werden. In allen Fällen wurde nur bis zur Hälfte des berechneten Stickstoffs erhalten.

20. Cyanursäure. Berechnet 32,55 % Stickstoff. 0,3907 *g* ergaben 0,127 *g* = 32,52 % Stickstoff.

Aus vorstehenden Versuchen, sowie aus einer Anzahl von Versuchen, welche der Raumersparniss wegen nicht weiter angeführt werden, ergibt sich Folgendes:

1. Durch Combination der Gunning'schen mit der Arnold'schen Modification (es wurden stets auf etwa 0,5 *g* der Substanz 30 bis 50 *g* Schwefelsäure, 15 bis 25 *g* Kaliumsulfat und je 1 *g* Quecksilberoxyd und Cuprisulfat verwendet) gelingt es, den Stickstoff einer Anzahl von Verbindungen in Ammoniak überzuführen, bei welchen alle anderen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode im Stiche lassen. Es sind dies namentlich die Verbindungen der Akridin-, Chinolin- und Pyridingruppe und die Azoverbindungen, sofern die betreffenden Körper nicht schon unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure flüchtig sind.

2. Verbindungen, welche mehrere Stickstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, lassen nur in manchen Fällen allen Stickstoff in Ammoniak überführen. Die leichtere oder schwerere Ueberführbarkeit des Stickstoffs in Ammoniak dürfte namentlich davon abhängen, ob die Stickstoff-Atome neben einander oder entfernter von einander liegen. Die Prüfung von Verbindungen der Pyridazin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Cinnolin-,

Chinazolin-, Chinoxalin-, Pyrazol-, Pyrazolingruppe etc., deren Beschaffung uns nicht gelang, dürfte weiteren Aufschluss über unsere Ansicht geben. Wird dieselbe bestätigt, so gibt die Kjeldahl'sche Methode ein wichtiges Hülfsmittel ab, um die Stellung der Stickstoffatome zu erforschen. Im Allgemeinen dürfte jedoch schon jetzt der Schluss erlaubt sein, dass eine Verbindung, welche bei der einfachen Behandlung nach Kjeldahl weniger Ammoniak liefert, als nach der Gunning-Arnold'schen Modification, ringförmig gebundene Stickstoffatome im Molecül enthält.

3. Die Kjeldahl'sche Methode, respective ihre Modificationen, sind auch für solche Verbindungen, welche keine Oxyde des Stickstoffs enthalten, nicht von allgemeiner Anwendbarkeit; jedoch dürften die natürlich vorkommenden Stickstoffverbindungen nach der Gunning-Arnold'-schen Methode sämmtlich analysirbar sein, während nach der ursprünglichen Kjeldahl'schen Methode z. B. der Stickstoff der Alkaloide nicht vollkommen in Ammoniak übergeführt werden konnte.

4. Die Versuche mit Antipyrin zeigen, wie man bei Einhaltung gleicher Bedingungen unter Umständen übereinstimmende Resultate und also scheinbar richtige Analysen erhalten kann.

V. Vergleichende Bestimmungen des Stickstoffs in Verbindungen, welche Oxyde desselben enthalten.

Bereits im Jahre 1886 wurden von v. Asbóth[1]) und Arnold[2]) Methoden zur Bestimmung solcher Verbindungen angegeben und nicht nur die Anwendbarkeit derselben für Kaliumnitrat, sondern für zahlreiche andere Verbindungen bewiesen. Ferner veröffentlichten Jodlbauer[3]) und Förster[4]) Methoden, welche jedoch von denselben nur für Kalium-, respective Natriumnitrat geprüft zu sein scheinen, wie nachstehende Versuche mit anderen Verbindungen ergaben. Am besten für die Bestimmung der Alkalinitrate hat sich bei uns die Förster'sche Methode bewährt, während sowohl bei der Jodlbauer'schen wie bei der Arnold'schen Methode während des Nitrirens leicht Verluste eintreten können. Zur Bestimmung sowohl organischer wie anorganischer

[1]) Chem. Centralbl. **17**, 161; diese Zeitschrift **25**, 575.
[2]) Archiv d. Pharm. **224**, 785; diese Zeitschrift **26**, 249.
[3]) Chem. Centralbl. **17**, 433; diese Zeitschrift **26**, 92.
[4]) Diese Zeitschrift **28**, 422.

Nitrite, ferner des Nitroprussidnatriums und des Pyridinnitrats sind alle drei Methoden unbrauchbar und auch zur Bestimmung der Nitrate, ausgenommen der Alkalinitrate, ist sowohl die Jodlbauer'sche, wie die Förster'sche Methode ungeeignet, wie man sich schon durch einen qualitativen Versuch überzeugen kann, indem man in den Kolben, in welchem die Mischung der Substanzen stattfand, einen mit Diphenylaminschwefelsäure befeuchteten Glasstab hineinhält; man wird entweder sofort oder beim gelinden Anwärmen stets Stickoxyde in der Luft des Kolbens nachweisen können; dem entsprechend fielen die quantitativen Versuche mit Blei-, Quecksilber-, Silber- und Baryumnitrat stets 0,5—1 % zu niedrig aus. Um die Oxydation des bei den vorstehenden Methoden zugefügten Phenols zu beschleunigen, wurde zum Theil die Gunning'sche, respective Gunning-Arnold'sche, Modification bei den Versuchen angewendet, ohne dass dabei die Resultate anders ausfielen. Es wurden z. B. bei nachfolgenden Stickstoffbestimmungen nach Förster auf etwa 0,5 *g* der Substanz 1,2 *g* Phenol, 40 *g* Schwefelsäure, 1,5—3 *g* Natriumthiosulfat, 1 *g* Cuprisulfat, 1 *g* Quecksilberoxyd genommen und nach 15 bis 20 Minuten langem Kochen noch 10—20 *g* Kaliumsulfat hinzugefügt; die Zeitdauer bis zum Eintritt der grünen Farbe wurde auf $^1/_2$—$^1/_3$ der ohne Zusätze nothwendigen herabgesetzt und durch den vorherigen Zusatz der übrigen Reagentien das sonst stets mit Kaliumsulfat auftretende störende Schäumen vermieden.

1. Kaliumnitrat. Berechnet 13,86 % Stickstoff. 0,4815 *g* ergaben 0,06692 *g* = 13,77 % Stickstoff, 0,5449 *g* ergaben 0,07604 *g* = 13,90 % Stickstoff.

2. Strychninnitrat. Berechnet 10,60 % Stickstoff. 0,4073 *g* ergaben 0,0428 *g* = 10,52 % Stickstoff.

3. Nitrosalicylsäure. Berechnet 7,65 % Stickstoff. 0,4878 *g* ergaben 0,03810 *g* = 7,80 % Stickstoff.

4. Orange 10. Gefunden nach Dumas 11,04 % Stickstoff. 0,3534 *g* ergaben 0,03885 *g* = 10,99 % Stickstoff.

5. Nitronaphtalin. Berechnet 8,18 % Stickstoff. 0,3765 *g* ergaben 0,029925 *g* = 7,96 % Stickstoff.

6. Nitrobenzylidenketon. Berechnet 7,33 % Stickstoff. 0,920 *g* ergaben 0,0665 *g* = 7,40 % Stickstoff.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die Anwendbarkeit der Förster'schen Methode auch für organische Nitrate und Nitroverbindungen. Die

Resultate sind jedoch nur dann befriedigende, wenn man genau nach den Angaben Förster's[1]) arbeitet.

VI. Neue Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in Verbindungen, welche Oxyde desselben enthalten.

Zahlreiche qualitative Versuche mit Ersatzmitteln des Phenols (z. B. mit Hydrochinon, Pyrogallol etc.) zeigten uns, dass zur Nitrirung sich am besten die Benzoë- und die Salicylsäure eignen und dass dieselben in einem ganz bestimmten Mengenverhältnisse zu dem zu analysirenden Körper stehen müssen.

A. Versuche mit 3 *g* Salicylsäure, 40 *cc* Schwefelsäure, 1 *g* Quecksilberoxyd und Cuprisulfat, zum Theil auch unter Zusatz von 10—20 *g* Kaliumsulfat.

1. Kaliumnitrat. Berechnet 13,86 % Stickstoff. 0,3267 *g* ergaben 0,04497 *g* = 13,79 % Stickstoff.

2. Baryumnitrat. Berechnet 10,73 % Stickstoff. 0,6129 *g* ergaben 0,06552 *g* = 10,69 % Stickstoff.

3. Mercuronitrat. Berechnet 5 % Stickstoff. 1,004 *g* ergaben 0,05057 *g* = 5 % Stickstoff.

4. Silbernitrat. Berechnet 8,23 % Stickstoff. 0,6466 *g* ergaben 0,0532 *g* = 8,23 % Stickstoff.

5. Strychninnitrat. Berechnet 10,68 % Stickstoff. 0,4911 *g* ergaben 0,0519 *g* = 10,60 % Stickstoff.

6. Bleinitrat. Berechnet 8,47 % Stickstoff. 0,9352 *g* ergaben 0,0785 *g* = 8,4 % Stickstoff.

7. Ammoniumnitrat. Berechnet 35 % Stickstoff. 0,3537 *g* ergaben 0,1235 *g* = 35 % Stickstoff. Dieser Versuch wurde mehrmals unter gleichzeitiger Oxydation mit Kaliumpermanganat (1—1,5 *g*) wiederholt. Wir erhielten gleich günstige Resultate und konnten auch bei anderen Bestimmungen einen Nachtheil bei der Anwendung von Kaliumpermanganat nicht beobachten, wenn die Mengen desselben nicht zu grosse waren.

8. Azobenzol. Berechnet 15,38 % Stickstoff. 0,3056 *g* ergaben ohne Kaliumsulfat 0,0462 *g* = 15,10 % Stickstoff, 0,260 *g* ergaben mit Kaliumsulfat 0,04025 *g* = 15,45 % Stickstoff.

---

1) Diese Zeitschrift **28**, 422.

Bi- und Trinitroverbindungen, sowie Pyridinnitrat ergaben bei Anwendung von Salicylsäure stets 0,5—0,8 % zu niedrige Resultate, und liessen sich Oxyde des Stickstoffs in der Luft des Kolbens durch die Diphenylaminprobe nachweisen.

B. Versuche zum Ersatze der Salicylsäure durch 3 *g* Benzoësäure.

1. Die Resultate mit anorganischen Nitraten waren dieselben befriedigenden wie mit Salicylsäure, ebenso Versuche mit den oben erwähnten organischen Nitroverbindungen etc.

2. Pyridinnitrat. Berechnet 19,79 % Stickstoff. 0,3146 *g* ergaben ohne Kaliumsulfat 0,04252 *g* = 13,5 % Stickstoff, 0,466 *g* ergaben mit Kaliumsulfat 0,0927 *g* = 19,90 % Stickstoff.

3. Binitrobenzol. Berechnet 16,66 % Stickstoff. 0,530 *g* ergaben 0,0882 *g* = 16,64 % Stickstoff.

4. Propylderivat $C_{13}H_{14}N_2O_2$. Berechnet 12,18 % Stickstoff. 0,3262 *g* ergaben 0,0386 *g* = 11,99 % Stickstoff.

5. Pikrinsäure. Berechnet 18,35 % Stickstoff. 0,5209 *g* ergaben 0,09572 *g* = 18,35 % Stickstoff.

Zur Ausführung dieser Methode bemerken wir Folgendes: Die erkaltete Lösung der Benzoësäure in der Schwefelsäure 3 *g* : 40 *cc* wird auf die in einem enghalsigen Kolben befindliche, zu analysirende, feinst gepulverte Substanz gegossen, vorsichtig einige Minuten umgeschwenkt, damit sich keine Klumpen bilden, und hierauf auf einer kleinen Flamme direct so lange erwärmt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen; hierauf setzt man die übrigen Substanzen, respective das Kaliumsulfat zur Vermeidung von Schäumen erst nach 10—15 Minuten langem Kochen, hinzu. Ein sich zuweilen im Halse der Kolben ansetzendes Sublimat besteht aus reiner Benzoësäure und ist ohne Einfluss auf die Resultate. Wir glauben nach unseren Erfahrungen diese Methode als einfachste und doch vollkommen zuverlässige empfehlen zu können. Zum Titriren benutzten wir $^1/_4$ Normallösungen von Ammoniak und Schwefelsäure, als Indicator diente stets Fluoresceïn.

Zur Analyse des Schweineschmalzes.

Von

Carl Amthor und **Julius Zink.**

Da die Angaben über das chemische Verhalten des Schweineschmalzes, besonders aber über die Jodzahl desselben noch immerhin in ziemlich weiten Grenzen schwanken, so hielten wir es für angezeigt, einige von uns selbst ausgelassene Schmalze zu untersuchen. Die Schmalze wurden von verschiedenen Individuen und zu verschiedenen Jahreszeiten gewonnen. Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle auf Seite 535 zusammengestellt.

Was zunächst die Jodzahl des Fettes anbelangt, so ist dieselbe ziemlich niedrig und wir stimmen hierin mit Dieterich überein, der ähnliche niedrige Werthe fand.[1]) Es darf also ein Schmalz nicht ohne Weiteres beanstandet werden, wenn seine Jodzahl nicht unter 49 heruntergeht. Dem Fette entsprechend fanden wir auch die Jodzahl der Fettsäuren niedriger, wie bisher in der Litteratur angegeben, nämlich 51,6 bis 52,27. Williams fand 64,2.

Während die Schmelz- und Erstarrungspunkte des Schmalzes[2]) sich mit dem Alter nicht wesentlich ändern, scheinen dieselben bei den Fettsäuren mit dem Alter etwas zu steigen.

Die Jodzahl des Fettes nimmt mit dem Alter etwas ab. Ziemlich beträchtlich ist diese Abnahme bei den Fettsäuren, vorzüglich wenn sie offen aufbewahrt wurden.

Jodzahl der Fettsäuren.

frisch	Nach									
	24 Stunden	2 Tagen	4 Tagen	6 Tagen	12 Tagen	42 Tagen		48 Tagen		56 Tagen
						offen	geschlossen	offen	geschlossen	geschlossen
52,07	52,03	52,13	51,90	52,00	51,30	44,22	46,90	43,0	47,86	43,6
51,15	52,61	52,76	51,76	51,42	50,50	44,47	45,30			
Mittel	Mittel	Mittel	Mittel	Mittel	Mittel	Mittel	Mittel			
51,61	52,32	52,44	51,83	51,71	50,90	44,34	46,1			

1) Helfenberger Annalen 1890, S. 3.

2) Im Capillarrohr bestimmt.

	Fett		Fettsäuren		Jodzahl des Fettes	Jodzahl der Fettsäuren	Acetyl-zahl	Ver-seifungs-zahl	Säurezahl, d. h. 1 *g* Fett neutralisirt durch *mg* KOH	Hehner'-sche Zahl
	Schmelz-punkt °C	Erstarrungs-punkt °C.	Schmelz-punkt °C.	Erstarrungs-punkt °C.						
I.	frisch 48,5 49,0 47,0 48,0 Mittel 48,1 alt 47,5 48,0 Mittel 47,7	frisch 29,5 29,5 29,0 28,5 Mittel 29,1 alt 29,0 29,5 Mittel 29,2	frisch 42,5 43,5 45,0 44,5 44,5 43,5 44,5 Mittel 44 alt 45,5 46,5 47,5 46,5 45,0 Mittel 46,2	frisch 37,0 37,5 38,0 38,5 39,5 39,5 39,0 Mittel 38,4 alt 40,0 40,5 42,5 41,0 40,5 Mittel 40,9	frisch 50,30 50,00 Mittel 50,15 alt 49,20 49,80 Mittel 49,5	frisch 52,07 51,15 Mittel 51,61	5,73 5,52 5,30 Mittel 5,52	195,6 194,2 Mittel 194,9	frisch 0,0012 alt 0,0015	94,7 96,1 Mittel 95,4
II.	frisch 48,0 47,5 Mittel 47,8	frisch 27,50 27,50 Mittel 27,50			frisch 52,90 52,67 52,22 Mittel 52,6 alt 51,84 noch älter 50,19	frisch 53,4 52,2 51,2 Mittel 52,27 alt 49,9 noch älter 49,4				
III.	frisch 47,0 47,5 48,0 48,0 Mittel 47,6	frisch 28,0 27,0 27,5 28,0 Mittel 27,6	frisch 44,5	frisch 38	frisch 50,81 50,89 50,88 50,34 Mittel 50,73				0,0009	

Ueber die Art und Weise der Bestimmung der Jodzahl haben sich Meinungsverschiedenheiten ergeben. Nach v. Hübl[1]) ist so viel Jodlösung zuzufügen, dass die Flüssigkeit nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden noch stark braun gefärbt ist. Er nimmt zuerst 20 *cc* und setzt dann, wenn nach kurzer Zeit fast vollkommene Entfärbung eintritt, noch 5 bis 10 *cc* Jodlösung zu.

Nach Benedikt[2]) soll der Jodüberschuss nicht unter 30 % der angewandten Jodmenge betragen.

Holde[3]) empfahl bei Oelen einen Jodüberschuss von 65—75 % anzuwenden (bezogen auf die gesammte angewandte Jodmenge), um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Nach Merkling[4]) und später Fahrion[5]) sollen die alkoholischen Lösungen von Jod und Quecksilberchlorid getrennt aufbewahrt und gesondert zur Chloroformlösung des Oels gefügt werden, was aber nach Benedikt[6]) nicht zu empfehlen ist. Ferner soll nach Fahrion viermal so viel Jod in Anwendung gebracht werden, wie absorbirt wird, was Benedikt ebenfalls für überflüssig erklärt.

Um zu ermitteln, ob die angegebenen Verbesserungsvorschläge wenigstens für Schweinefett nöthig sind, haben wir folgende Versuche angestellt:

Zuerst ermittelten wir, in welchem Verhältniss der Gehalt der gegemischten Lösungen an freiem Jod beim Aufbewahren abnimmt.

Gehalt der gemischten Lösungen an freiem Jod:

nach 1 Stunde	. .	0,2380 in 10 *cc*
« 3 Stunden	. .	0,2375 « «
« 20 «	. .	0,2336 « «
« 25 «	. .	0,2323 « «
« 2 Tagen	. .	0,2274 « «
« $2^1/_2$ «	. .	0,2257 « «
« 4 «	. .	0,2138 « «
« 5 «	. .	0,2119 « «
« 6 «	. .	0,2074 « «
« 7 «	. .	0,2051 « «
« 8 «	. .	0,2028 « «

1) Dingler's polyt. Journ. **253**, 281; diese Zeitschrift **25**, 432.
2) Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887, Heft 8; diese Zeitschrift **27**, 531.
3) Mittheil. a. d. Kgl. Techn. Versuchsanst. 1891, S. 80.
4) Diese Zeitschrift **31**, 109.
5) Chemiker-Zeitung 1891, 15, S. 1791.
6) Chemiker-Zeitung 1892, 38, S. 651.

Eine ähnliche Abnahme hatte schon v. Hübl beobachtet.

Es wurde nun die Jodzahl eines Fettes erst mit frischer Lösung, ferner mit alter (45 Tage alt) und schliesslich mit getrennten Lösungen bestimmt.

Jodzahl des Fettes No. I mit verschiedenen Lösungen.

Alte Lösung	Frische Lösung	Getrennte Lösung
49,8	50,3	50,0
49,8	49,6	49,3
49,2	48,8	48,6
49,0	48,6	48,6
48,7	Mittel: 49,3	Mittel: 49,1
Mittel: 49,2		

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass die Mittelwerthe nach den drei Modificationen nahe übereinstimmen, dass aber bei Verwendung der alten Lösung die einzelnen Bestimmungen eine grössere Uebereinstimmung unter einander zeigen. Aus diesem Grunde ziehen wir bei der Untersuchung von Schweineschmalz die Verwendung von alter Lösung, wie es auch v. Hübl vorschreibt, vor.

Was die Verwendung eines mehr oder weniger grossen Jodüberschusses anbelangt, so haben wir denselben von 21,2 % bis 84 % variirt. Die Resultate waren aber gleich. Es ist also auch nicht nöthig für Schweineschmalz einen übermässig grossen Jodüberschuss anzuwenden.

Auch hier kommt man nach der ursprünglichen v. Hübl'schen Vorschrift zum Ziele.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und über den Gooch'schen Tiegel.

Von

Th. Paul.

Die Gewichtsbestimmung des Antimons geschieht gewöhnlich in der Weise, dass man seine saure Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt. Leider kann nur in wenigen Fällen die entstandene Schwefelverbindung unmittelbar zur Gewichtsbestimmung benutzt werden. Einestheils bildet der Niederschlag zuweilen ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimonpentasulfid, andererntheils enthält er fast immer freien Schwefel beigemengt.

Im Laufe der Zeit sind verschiedene Vorschläge veröffentlicht worden, nach welchen sich der Gehalt des Niederschlages an Antimon ermitteln lässt. So erschien im Jahre 1858 eine Methode von Bunsen[1]), welche darauf beruht, dass man den gesammten Schwefel mit Salpetersäure oder Quecksilberoxyd oxydirt und das gleichzeitig entstehende Antimontetroxyd zur Gewichtsbestimmung benutzt. Nach dieser Methode ist das Antimon lange Zeit hindurch bestimmt worden, und sie wird wohl auch hier und da noch jetzt angewendet, obgleich Bunsen selbst schon im Jahre 1878 nachgewiesen hat,[2]) dass Antimontetroxyd bei Glühhitze eine sehr unbeständige Verbindung ist und sich demnach zur Gewichtsbestimmung durchaus nicht eignet.

Will man nicht das in derselben Abhandlung[3]) von Bunsen angegebene Verfahren einschlagen, das Antimon als Pentasulfid zu bestimmen — natürlich lässt sich auch hierbei mit Vortheil der Gooch'sche Tiegel anwenden —, so kann man nach einer der in den analytischen Handbüchern von Fresenius[4]) oder Rose[5]) angegebenen Methoden arbeiten, welche im Allgemeinen darauf beruhen, dass der bei 100° getrocknete Niederschlag gewogen und hierauf in einem vom Filter abgelösten Theile desselben das Antimon bestimmt wird. Letzteres geschieht in der Weise, dass man den in einem Schiffchen befindlichen Niederschlag in einem Glasrohre bis zum beginnenden Schwarzwerden erhitzt, während ein langsamer Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet wird. Hierbei verdampft der überschüssige Schwefel und das Pentasulfid geht in Trisulfid über, aus dessen Gewicht man durch Umrechnung den Antimongehalt des gesammten Niederschlages erhält.

Wenn die Menge des Niederschlages nur gering ist — und dies wird bei gerichtlich-chemischen Analysen wohl stets vorkommen — lässt sich diese Methode natürlich nicht anwenden. Für solche Fälle schreibt Fresenius vor, den Niederschlag nicht auf einem Papierfilter, sondern in einem Asbestfilterröhrchen zu sammeln und in diesem durch Erhitzen im Kohlensäurestrome in reines Antimontrisulfid überzuführen. Da es

---

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie **106**, 3.

[2]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie **192**, 315.

[3]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie **192**, 318.

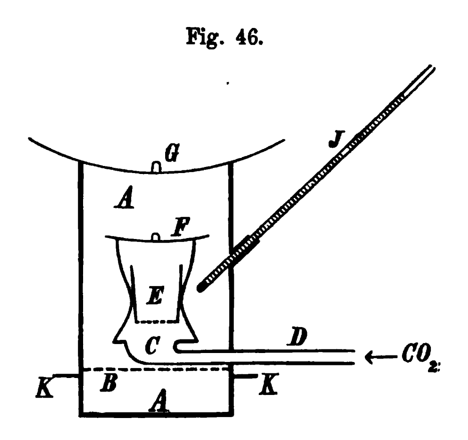
[4]) Anleitung zur quant. chem. Analyse von R. Fresenius. 6. Auflage. Bd. I, S. 355.

[5]) Handbuch der analytischen Chemie von Heinr. Rose, 6 Aufl., von R. Finkener, Bd. II, S. 290 u. folg.

einerseits sehr zeitraubend ist, grössere Mengen Flüssigkeit durch ein solches Röhrchen zu filtriren, und andererseits leicht Verstopfung eintritt, welche zuweilen ein Weiterfiltriren ganz unmöglich macht, möchte ich zum Sammeln und Erhitzen des Niederschlages den Gooch'schen Tiegel empfehlen, von welchem unten ausführlicher die Rede sein soll. Mit Hülfe eines solchen Tiegels kann man sehr schnell und bequem filtriren, und ausserdem bietet er noch den Vortheil, dass die Menge des Niederschlages ganz beliebig sein kann.

Nach Angaben von Rose[1]) genügt ein längeres Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 200° — 230°, um Schwefelantimon verschiedener Zusammensetzung mit viel beigemengtem freiem Schwefel in Antimontrisulfid überzuführen. Ich habe diese Angaben vollkommen bestätigt gefunden und den in Fig. 46 abgebildeten Apparat construirt, in welchem der Gooch'sche Tiegel in der eben besprochenen Weise erhitzt werden kann. Die Einrichtung und Handhabung des Apparates ist aus der Figur leicht ersichtlich. Er besteht aus einem cylindrischen Luftbade A, in welchem auf einem durchlöcherten Einsatze B ein pfeifenkopfartiges Glasgefäss C befestigt ist, dessen Rohr D durch ein seitlich in A angebrachtes Loch nach aussen führt. Sowohl das innere Glasgefäss, als auch das Luftbad sind mit den Uhrgläsern F und G bedeckt, so dass man alle Vorgänge im Innern beobachten kann. Die beiden Gläser werden zweckmässig mit kleinen Holz- oder Porzellangriffen versehen, um sie auch heiss bequem handhaben zu können. Die Temperatur des Luftbades, welches zur Beschränkung der Wärmeausstrahlung mit einem Asbestmantel umgeben und mittelst dreier seitlicher Ansätze K in einem passenden Dreifuss oder Ringgestell befestigt ist, wird mit Hülfe des Thermometers J gemessen. Der Apparat wird in dauerhafter Ausführung von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50, geliefert.

Fig. 46.



1) Handbuch der analytischen Chemie von Heinr. Rose, 6. Aufl., von R. Finkener, Bd. II, Seite 295.

Der Gooch'sche Tiegel E mit dem Schwefelantimon wird offen in das innere Glasgefäss gestellt. Nachdem der Apparat mit den Uhrgläsern F und G verschlossen worden ist, erhitzt man mit einem einfachen Bunsenbrenner das Luftbad auf 220°—230° und leitet gleichzeitig durch das Rohr D einen schwachen Strom trockener Kohlensäure ein. Enthält der Niederschlag eine einigermaassen beträchtliche Menge überschüssigen Schwefels, so beschlägt sich das innere Uhrglas sehr bald mit gelben Schwefeltröpfchen, welche nach einiger Zeit durch den langsam aufsteigenden Kohlensäurestrom zum Verschwinden gebracht werden. Man lässt hierauf bei fortdauerndem Zufluss von Kohlensäure erkalten und wägt. Diese Operation wird wiederholt, bis sich das Gewicht des Tiegels gleich bleibt. Mehr als drei Erhitzungen sind fast nie nöthig, so dass man die ganze Arbeit, welche nur sehr wenig Uebung und Aufmerksamkeit beansprucht, in zwei bis drei Stunden bequem erledigen kann. Eine grössere Anzahl von Versuchen hat ergeben, dass der Apparat sich auch in den Fällen vorzüglich bewährt, wo der Niederschlag sehr viel überschüssigen Schwefel enthält. Zum Beweise hierfür gebe ich nachstehend die Ergebnisse zweier Analysen.

Es wurden gleiche Volumina einer Lösung von Brechweinstein in Arbeit genommen. Das eine Mal geschah die Fällung mit Schwefelwasserstoff direct nach dem Ansäuern, es lag also fast reines Antimontrisulfid vor.

Ta. des Tiegels 15,5200 *g*	Dauer der Erhitzung auf 230°	Gewicht des Tiegels
	1 Stunde	15,8052 *g*
Sb_2S_3 = 0,2852 *g*	1/2 «	15,8045 «
Sb = 0,2047 «	1/2 «	15,8052 «

Beim zweiten Versuche wurde der Brechweinstein mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt, die Lösung ohne Weiteres mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag bestand infolge dessen hauptsächlich aus Antimonpentasulfid mit viel beigemengtem freiem Schwefel.

Ta. des Tiegels 15,8052 *g*	Dauer der Erhitzung auf 230°	Gewicht des Tiegels
	1 Stunde	16,0890 *g*
Sb_2S_3 = 0,2833 *g*	1 «	16,0885 «
Sb = 0,2034 «	1/2 «	16,0886 «

Ich will an dieser Stelle etwas Näheres über den Gooch'schen Tiegel mittheilen, welcher sich fast zu allen quantitativen Bestimmungen vorzüglich eignet und der Anwendung von Papierfiltern gegenüber ganz ausserordentliche Vortheile hat.

Dass der Gooch'sche Tiegel in Deutschland nicht allgemeiner im Gebrauch ist, liegt wohl zum grossen Theile mit daran, dass die bereits 1878 erfolgte Veröffentlichung in den Chemical News **37**, 181 nur sehr kurz in deutschen Zeitschriften wiedergegeben ist.[1] In Folge dessen hat sich überall, wo etwa dieser Tiegel benutzt wird, im Laufe der Zeit ein von der ursprünglichen Vorschrift mehr oder weniger abweichendes Verfahren herausgebildet, und ich halte es für angezeigt im Anschluss an die in den Chemical News veröffentlichte Originalarbeit ein Verfahren anzugeben, welches sich nach mehrjähriger Handhabung im hiesigen Laboratorium vorzüglich bewährt hat.

Die Gooch'schen Tiegel[2]) weichen in der Form nur wenig von den gewöhnlichen Tiegeln ab, sie verlaufen nach unten nur schwach conisch und haben einen flachen eng durchlöcherten Boden, auf welchen eine herausnehmbare Siebplatte passt. Anfänglich nur aus Platin angefertigt kommen jetzt auch Tiegel aus Porzellan in mehreren Grössen und sehr wohlfeil in den Handel. Die ersteren bieten ausser den Vorzügen, welche Platingeräthschaften im Allgemeinen haben, auch noch den Vortheil, dass die Löcher im Boden sehr klein und zahlreich gemacht werden können. Neuerdings werden nach Angaben von G. C. Caldwell auch Tiegel hergestellt, welche die Vorzüge beider Materialien in sich vereinigen. Die Wandung dieser Tiegel besteht aus Porzellan, während der herausnehmbare Siebboden aus Platin angefertigt ist. Zur Schonung der Porzellantiegel empfiehlt es sich übrigens, sie nicht von Anfang an unmittelbar der Flamme auszusetzen, sondern erst auf einem mit Asbestpapier bedeckten Drahtnetz vorzuwärmen, da sie sonst zuweilen springen. Um den Tiegel zum Filtriren vorzubereiten, muss man auf den Boden desselben ein Polster präparirten Asbestes bringen. Dies geschieht in der Weise, dass man den Tiegel mittelst eines sehr dünnwandigen, entsprechend weiten Kautschuk-

---

[1]) Jahresberichte über Fortschritte der Chemie von F. Fittica 1878, Seite 1039; diese Zeitschrift **19**, 333.

[2]) Eine Abbildung des Tiegels findet sich in dieser Zeitschrift **19**, Tafel IV, Fig. 7.

schlauches in einem Glastrichter befestigt, der mit einer Saugflasche in Verbindung steht. Der Asbest, über dessen Zubereitung ich unten noch Näheres mittheilen werde, wird in einem Kölbchen mit viel Wasser zu einem ganz dünnen Brei angeschüttelt, der, nachdem die Pumpe in Thätigkeit gesetzt wurde, in dünnem Strahle in den Tiegel geschüttet wird. Nachdem das Wasser abgelaufen ist, bedeckt den Boden ein gleichmässiges, eng anschliessendes Asbestpolster, welches so stark sein muss, dass, wenn man den Tiegelboden gegen das Licht hält, die Löcher nicht mehr durchscheinen. Nun legt man die Siebplatte in den Tiegel und giesst noch etwas Wasser durch das Filter — am besten aus einem Kölbchen und nicht aus dem Rohr einer Spritzflasche, weil dadurch nur ein stossweises Eingiessen möglich ist, was ein unnöthiges Aufrühren des Asbests zur Folge hat — bis dasselbe vollkommen klar abläuft. Schliesslich erhitzt man allmählich bis zum beginnenden Glühen und wägt.

Will man den Tiegel zum Filtriren benutzen, so verbindet man ihn wieder mit Trichter und Luftpumpe, welch' letztere in Thätigkeit gesetzt werden muss, ehe man die Flüssigkeit in den Trichter giesst. Die betreffenden Niederschläge werden durch Decantiren möglichst ausgewaschen. Man kann, wenn es die Beschaffenheit der betreffenden Verbindung gestattet, sehr grosse Mengen Wasser anwenden, da dasselbe ausserordentlich schnell und doch vollkommen klar durch das Filter läuft. Zum Schluss gibt man den Niederschlag selbst in den Tiegel und kann nun bei jeder beliebigen Temperatur trocknen. Der Asbest eignet sich auch deshalb vorzüglich als Filtermaterial, weil er durchaus nicht hygroskopisch ist, und ein bei 100° getrocknetes Asbestfilter gerade so viel wiegt, als ein bis zum Glühen erhitztes. Deshalb und weil bei Anwendung des Gooch'schen Tiegels keine organischen Körper mit dem Niederschlage in Berührung kommen, eignet er sich vorzüglich für die Bestimmungen, bei denen Glühhitze entweder ausgeschlossen ist oder doch eine Einwirkung des verbrennenden Papieres auf den Niederschlag stattfindet. Dies betrifft also namentlich die Bestimmungen des Quecksilbers, Arsens, Silbers, Antimons, Zinks u. s. w. Sehr gut lassen sich auch Kobalt und Nickel in dieser Weise bestimmen, für welche Metalle noch der Umstand sehr erheblich in Betracht kommt, dass die bereits geglühten Niederschläge ohne Weiteres nochmals ausgewaschen werden können. Will man das Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. vornehmen, so durchbohrt man einfach den Tiegeldeckel, wie dies beim Rose'schen Tiegel geschieht.

Um die directe Einwirkung der Flammengase auf den Niederschlag auszuschliessen, stellt man den Tiegel in einen zweiten grösseren mit massivem Boden. Noch bequemer für diesen Zweck, besonders wenn man sehr häufig derartige Bestimmungen ausführt, ist ein Platinteller mit hohem Rand, in den der Tiegel einfach hineingestellt wird.

Den Asbest, mit welchem die Tiegel beschickt werden, stellt man in der Weise her, dass man weichen, langfaserigen Asbest mit einer Scheere in kurze Stücke schneidet, die mit starker reiner Salzsäure ausgekocht, durch Schlämmen in einem Siebe von den feinen Theilchen befreit und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Wenn man das Abschlämmen mit der nöthigen Sorgfalt ausführt, eignet sich ein so zubereiteter Asbest vorzüglich für den vorliegenden Zweck. Es wird dadurch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass sich vom Polster, nachdem dies getrocknet und geglüht worden ist, beim Filtriren Theilchen los lösen und mit dem Waschwasser fortgeführt werden. Ich habe zu diesem Zwecke Versuche in verschiedener Richtung angestellt und gefunden, dass weder in den aus Platin noch in den aus Porzellan angefertigten Tiegeln mit weiteren Löchern ein bemerkbarer Verlust eintritt.

Die Bestimmungen der oben erwähnten Metalle, einschliesslich der des Nickels und Kobalts, geschehen im hiesigen Laboratorium fast ausschliesslich mit Hülfe des Gooch'schen Tiegels. Der Gebrauch desselben scheint übrigens auch in anderen Zweigen der chemischen Analyse immer ausgedehntere Anwendung zu finden. So wird nach der officiellen Untersuchungsmethode [1]) der englischen Gesellschaft amtlicher landwirthschaftlicher Chemiker die Werthbestimmung der Butter in sehr einfacher und bequemer Weise in diesem Tiegel ausgeführt.

Leipzig, II. Chemisches Universitäts-Laboratorium (Ostwald's Laboratorium).

---

1) Chemical News **65**, 268—70 u. 280—81.

Ueber einen continuirlich wirkenden Gasentwickelungs-Apparat.[1])

Von

Alexander v. Kalecsinszky.

Gebraucht man Gase wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff u. s. w. öfters oder fortwährend längere Zeit hindurch, so bedient man sich entweder grosser, mit den betreffenden Gasen gefüllter Gasometer, aus welchen man mittelst Röhren das Gas zu dem gewünschten Orte hinleitet, oder man verwendet die jetzt im Handel befindlichen schmiedeeisernen Gefässe mit comprimirten Gasen, oder man benutzt sogenannte continuirlich wirkende Gasentwickelungs-Apparate, wie den Deville'schen, den Kipp'schen und deren verschiedene Modificationen.

Sowohl der Deville'sche als auch der Kipp'sche Apparat und deren Modificationen entsprechen in gewisser Beziehung ihrem Zwecke, nur ist es nicht vortheilhaft, dass nach dem Aufhören der Gasentwickelung die stark ausgenutzte Säure zu der noch unverbrauchten zurückströmt, so dass wir nach öfterem Gebrauche nicht bestimmt wissen, wie viel actionsfähige Säure im Apparate noch vorhanden ist. Auch sind wir nicht sicher, ob die vorhandene Säure sich nicht etwa während der Arbeit erschöpft, respective die Gasentwickelung nicht zu einer unliebsamen Zeit aufhört.

Ausser dem erwähnten Uebelstande verdünnt die verbrauchte Säure nach dem Zurückströmen die noch actionsfähige Flüssigkeit und schwächt somit die Gasentwickelung ab.

Ferner vermindert sich bei diesen Apparaten das Niveau der Flüssigkeit, je nachdem die Säure mehr und mehr verbraucht ist, und demgemäss verändert sich der Druck, d. h. die Ausströmungs-Geschwindigkeit der Gase. Wegen dieser Veränderungen kann die Gasentwickelung eventuell auch ganz aufhören und wird sich nur dann wieder erneuern, wenn wir eine grössere Menge von Säure in die Flasche giessen oder die Flasche höher stellen.

Beim Kipp'schen Apparate kommt, besonders bei langsamer Gasentwickelung, manchmal der Strom der Flüssigkeit in's Stocken und die Entwickelung hört ganz auf, obwohl in der Kugel noch eine grössere Menge freier, nicht abgestumpfter Säure vorhanden ist.

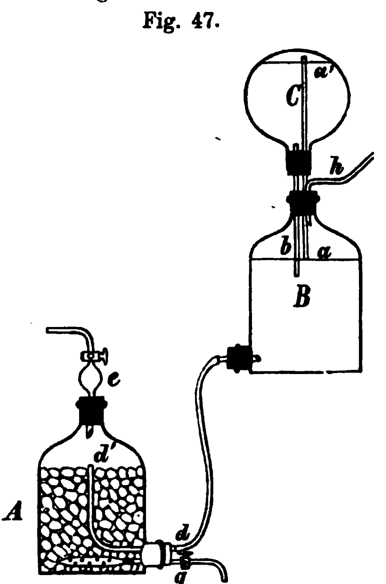
---

[1]) Vorgetragen in der Fachsitzung der Königlich ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Budapest am 26. Januar 1892.

Diese Nachtheile kennend, habe ich einen constant wirkenden Gasentwickelungs-Apparat zusammengestellt, welcher ausser den bisherigen Vortheilen noch die Einrichtung besitzt, dass die verbrauchte Säure sich mit der noch actionsfähigen Flüssigkeit nicht mischt und man dieselbe leicht aus dem Apparate entfernen kann, ohne von einem etwaigen unangenehmen Geruch der Flüssigkeit belästigt zu werden; ferner ergänzt sich mittelst einer anderen Nebeneinrichtung die verbrauchte Säure-Flüssigkeit selbstthätig, wobei wir nicht nur immer die Menge der reinen Säure kennen, sondern es bleibt auch das Niveau, der Druck constant, d. h. die Gasentwickelungsgeschwindigkeit dieselbe.

Mein modificirter Apparat unterscheidet sich z. B. vom Deville'schen wesentlich dadurch, dass die Säure zu der entsprechenden Substanz nicht von unten zuströmt, sondern von oben nach unten, sowie dass die Kies-, Glas- oder Porzellanscherben-Unterlage am Boden des Gefässes gänzlich fehlt. Das ganze Gefäss A (siehe Fig. 47) ist mit Zink, Marmor oder Schwefeleisen gefüllt (je nachdem man mit dem Apparate Wasserstoff, Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff entwickeln will), damit die von oben zufliessende Säure die feste Substanz im Ueberschuss antreffen und somit vollständig ausgenutzt werden kann.

Fig. 47.



Ein weiterer Unterschied ist der, dass die Röhre d d', welche bestimmt ist die Säure zuzuführen, bis an den oberen Theil des Gefässes A hinanreicht, und dass zur Entfernung der verbrauchten Säure, respective der gebildeten Salzlösung, sich am unteren Tubus eine mit einem Hahne g versehene Röhre befindet. Damit diese letztere sich von innen nicht leicht verstopft, ist sie mit einer siebartigen Röhre verbunden.

Steht das mit Säure gefüllte Gefäss B und die z. B. Zink enthaltende Flasche A in gleicher Höhe, so bemerken wir nichts besonderes; die Säure kann von B nach A nicht hereinfliessen, sondern kann in der Röhre nur die Höhe bis d' erreichen; wird dagegen das Gefäss B höher

gestellt, so fliesst die Säure bei d′ heraus, tritt mit der entsprechenden Substanz in Berührung und entwickelt Gas, welches dann durch die mit einem Glashahn e versehene Röhre aus dem Apparat hinausgeleitet wird. Entwickelt sich dabei mehr Gas, als durch den Hahn durchstreichen könnte, so übt das entwickelte Gas eine Spannung aus, welche die Säure in der Röhre dd′ zurückdrückt, ja es kann eventuell die überflüssige Menge des Gases auch in die Flasche B und von hier hinausströmen. Die Säure kann nur in dem Falle wieder tropfenweise in das Gefäss A gelangen, wenn darin die Spannung des Gases sich vermindert, nämlich wenn die bereits ausgeströmte Säure vollständig verbraucht ist.

Bei dieser Einrichtung fliesst die Säure tropfenweise aus der Röhre auf die Substanz hinaus. Der Säure-Zufluss hat fortwährend einen regelmässigen Spielraum, je nachdem die Säure sich erschöpft und das entwickelte Gas sich aus dem Gefässe entfernt hat.

Haben wir den Hahn e vollständig abgesperrt, so wird das sich im Apparate noch entwickelnde Gas durch die säurezuführende Röhre dd′ in das Gefäss B hinströmen und von hier in's Freie.

Die einmal in das Gefäss A zugeflossene Säure kann nicht mehr zurückfliessen. Das Zurückströmen des Gases in die Säureflasche dauert so lange, bis die im Gefässe A noch vorhandene kleine Menge der noch actionsfähigen Säure vollständig verbraucht wird.

Damit der Säurestand im Gefässe B immer derselbe bleibt, verwende ich eine mit verdünnter Säure gefüllte Mariotte'sche Flasche C, aus welcher die entsprechende Menge Säure von selbst nachfliesst. Wenn nämlich der Stand der Flüssigkeit in der Flasche B unter a herabsinkt, so wird im Gefässe C, in welches zwei Glasröhren a und b eingesetzt sind, durch die Röhre aa′ Luft aufsteigen und dementsprechend durch die Röhre b Säure ausfliessen, bis die Flüssigkeit die andere Röhre a berührt.

Der Apparat bietet auch noch den Vortheil, dass wir die ganze Menge der Säure mit dem entwickelten Gase sättigen können und so die in der Flüssigkeit aufgelöste Luftmenge entfernen. Da der ganze Apparat mit Luft selten in Berührung kommen kann, wird auch das entwickelte Gas bedeutend reiner sein.

Ich benutze bei diesem Apparat überall Korkpfropfen, die ich aber zuerst in heissem Paraffin auskoche, damit die Poren sicher ausgefüllt werden, ausserdem bestreiche ich den in die Flasche eingesetzten Kork

von aussen und innen mit Paraffin, damit er gut schliesse und die Säure denselben nicht angreife.

Zur Verbindung der zwei Flaschen A und B verwende ich eine Asphalt-Kautschuk-Röhre oder, wenn der Apparat einen festen Platz hat, eine Bleiröhre, in welch' letzterem Falle es zweckmässig ist, an der Bleiröhre auch einen Hahn anzubringen.

Die Ausnutzung der Säure ist eine möglichst vollkommene, wovon man sich leicht überzeugen kann.

Die Säure zuführende Röhre kann nicht verstopft werden, wie im Deville'schen Apparate, weil die verbrauchte Säure, nämlich die Salzlösung, nicht durch dieselbe Röhre zurückfliessen kann.

Beim Abzapfen der verbrauchten, respective abgestumpften Säure kann sich die Röhre ebenfalls nicht verstopfen, wenn die Verdünnung der Säure so gewählt ist, dass das gebildete Salz sich vollständig auflöst; die Salzlösung bleibt unter dem Sättigungspunkt und es kann daher, bei gewöhnlicher Temperatur, nichts auskrystallisiren.

Die Verdünnungsgrenze der Säure kann man aus dem Lösungsvermögen der sich bildenden Salze leicht ausrechnen.

Wenn wir z. B. bei der Entwickelung von Wasserstoffgas Zink mit Schwefelsäure behandeln, so bildet sich $ZnSO_4 + 7H_2O$, dessen Lösungsverhältniss im kalten Wasser 135 : 100 ist, so dass wir beiläufig 45 *cc* concentrirte Schwefelsäure zu 100 *cc* Wasser zugiessen müssen.

Bei der Schwefelwasserstoff-Entwickelung aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure bildet sich $FeSO_4 + 7H_2O$, dessen Lösungsverhältniss in kaltem Wasser 60 : 100 ist; wir nehmen daher 100 Theile Wasser und giessen etwa 21 *cc* Schwefelsäure dazu, um die gewünschte Säureverdünnung zu erhalten.

Wenn wir Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen und verdünnter Salzsäure entwickeln, so bildet sich $FeCl_2 + 4H_2O$, welches sich in kaltem Wasser im Verhältniss 130 : 100 löst, so dass wir beiläufig zweimal so viel concentrirte Salzsäure als Schwefelsäure zur Gasentwickelung verwenden könnten, ohne dass sich aus der Salzlösung etwas ausscheiden würde.

Bei der Entwickelung von Kohlensäuregas aus Marmor und Salzsäure bildet sich $CaCl_2 + 6H_2O$, welches Salz in kaltem Wasser im Verhältniss 400 : 100 löslich ist, d. h. wir könnten zur Gasentwickelung zwar eine ziemlich concentrirte Salzsäure verwenden, weil aber aus einer

solchen ziemlich viel Chlorwasserstoff abdunstet, benutzen wir zur Entwickelung der Kohlensäure eine verdünntere.

Damit der Kolben C mit der Flasche B fest verbunden sei, ohne einen Ständer zu gebrauchen, sind die zwei Korke dicht neben einander (nicht so wie es die Zeichnung der Deutlichkeit wegen zeigt), und noch ausserdem mittelst Paraffin mit einander verkittet.

Ich verbinde den Abflusshahn g mit dem Wasserleitungs-Abflussrohr und die Röhre h mit dem Kamine, damit das ausströmende Gas in's Freie gelange.

Nach demselben Princip kann man auch den Kipp'schen Apparat umgestalten.

Budapest, Chemisches Laboratorium d. kön. ung. geologischen Anstalt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Ueber die Spectren von Kupfer, Silber und Gold haben H. Kayser und C. Runge[1]) Mittheilungen gemacht, auf die wir nicht unterlassen hier hinzuweisen.

Ueber die Lage der Absorptionsstreifen und über die Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe hat E. Vogel[2]) eingehende Versuche ausgeführt, die wir hier jedoch nur erwähnen können.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure, sowohl im verdünnten als concentrirten Zustande, auf die Bromide des Kaliums und Natriums, sowie auf Bromwasserstoff hat Frank T. Addyman[3]) im Anschluss an die von Feit und Kubierschki[4]) angegebene Methode

---

1) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **46**, 225.

2) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **48**, 449.

3) Journal of the chemical society **61**, 94.

4) Diese Zeitschrift **30**, 333.

der Bromwasserstofferzeugung eingehende Studien gemacht. Wir verfehlen nicht darauf hinzuweisen.

Ueber die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink liegen von Frank Pullinger[1]) ausgedehnte Untersuchungen vor, deren Ergebnisse er in nachstehenden Sätzen kurz zusammenfasst.

Reine verdünnte Schwefelsäure wirkt, wenn sie vorher längere Zeit gekocht wird, auf reines Zink mit glatter Oberfläche nicht ein. Auf reines Zink mit rauher Oberfläche wirkt verdünnte Schwefelsäure stark ein; wenn sie vorher längere Zeit gekocht wurde, so greift sie das Zink etwas weniger an.

Oxydirende Agentien wie der Elektrolyse unterworfene Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure begünstigen die Auflösung des Zinks, während reducirende Agentien, wie z. B. Jodwasserstoff, die Lösung fast vollständig verhindern. Schwefelhaltige reducirende Körper, wie Schwefeldioxyd etc., sind ohne Wirkung.

Der Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass wenn Zink mit rauher Oberfläche gelöst wird, es nicht unwahrscheinlich ist, dass Ueberschwefelsäure katalytisch (respective Sauerstoff übertragend) wirkt. Ganz reine verdünnte Schwefelsäure wird voraussichtlich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf Zink sein, gleichviel ob dasselbe eine rauhe oder glatte Oberfläche besitzt.

Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Metalle, Metallsalze, Säuren und oxydirender Agentien auf Kautschuk haben W. Thomson und F. Lewis[2]) ausgeführt.

Wir können hinsichtlich der Ergebnisse nur auf das Original verweisen.

Ebenso können wir eine ausführliche Untersuchung von H. Kayser[3]) über Diffusion und Absorption von Gasen durch Kautschuk nur erwähnen.

Ueber den Gebrauch von Platinwiderstands-Thermometern und eine Methode, dieselben mit Hülfe des Siedepunktes des Schwefels zu verificiren, haben H. L. Callendar und E. H. Griffiths[4]) Mittheilungen gemacht, bezüglich deren wir uns mit dem Hinweis auf das

---

1) Journal of the chemical society **57**, 815.

2) Chem. News **64**, 169.

3) Annalen d Physik u. Chemie [N. F.] **49**, **544**.

4) Chemical News **63**, 1.

Original begnügen müssen. Das Gleiche gilt von einer weiteren Abhandlung von H. L. Callendar[1]), über die Construction von Platinthermometern.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Arnold Reissert[2]) hat die verschiedenen Methoden zur Schmelzpunktsbestimmung einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und kommt gleich Landolt[3]) zu dem Schlusse, dass nicht nur die verschiedenen Bestimmungsweisen von einander abweichende Werthe liefern, sondern dass auch die nach ein und derselben Methode ausgeführten Bestimmungen nicht ganz übereinstimmen.

Die bei Anwendung von Capillarröhrchen erhaltenen Werthe sind, namentlich wenn man die Temperatur rasch steigert und den Punkt des völligen Schmelzens beobachtet, meist zu hoch. Auch die Apparate mit Läutesignal sollen zu hohe Resultate liefern, und zwar um so höhere, je schneller man erhitzt hat.

Da die von Landolt als die richtigste empfohlene Methode mindestens 20 *g* Substanz erfordert und deshalb in den allermeisten Fällen nicht anwendbar ist, so muss man doch für die Praxis bei der Anwendung von Capillarröhren bleiben.

Zur Erreichung möglichst genauer Resultate sind dabei die folgenden vom Verfasser gegebenen Punkte zu beachten:

1) Der Nullpunkt des zu den Schmelzpunktsbestimmungen dienenden Thermometers ist von Zeit zu Zeit zu bestimmen und die entsprechende Correctur anzubringen.

2) Die Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden[4]) muss stets ausgeführt werden, da ohne dieselbe in Folge der sehr verschieden grossen Fehler Differenzen von mehreren Graden hervorgerufen werden können. Die vortrefflichen von Rimbach[5]) ausgearbeiteten Tabellen machen die Anbringung dieser Correctur zu einer äusserst einfachen Operation.

---

[1]) Phil. Mag. [5] **32**, 104; durch Beiblätter zu den Annalen d. Physik u. Chemie **16**, 351.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2239.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 431.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 377 und **26**, 341.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 437.

3. Es ist stets der Punkt des beginnenden Schmelzens zu beobachten[1]; da die Temperatur im Inneren der Capillarröhre stets etwas niedriger ist als an den Wänden, so schmelzen die an der Glaswand haftenden Theilchen etwas früher als die im Inneren befindlichen Theile, und die Verflüssigung dieser ersten Antheile liegt der wirklichen Schmelztemperatur zunächst. Es empfiehlt sich daher oft, die Capillare nach dem Füllen mit Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nur die an der Glaswand haftenden Theilchen zum Schmelzen zu bringen.

Ein Apparat mit elektrischem Läutewerk zu Schmelzpunktsbestimmungen ist von A. C. Christomanos[2], offenbar ohne Kenntniss der früher bereits auf dem gleichen Princip construirten Vorrichtungen[3], angegeben worden.

In eine auf einem Sandbade zu erhitzende, mit Quecksilber gefüllte, etwa 100 *cc* enthaltende, zweihalsige Flasche ist einerseits das Thermometer und ein zur Batterie und Klingel führender Platindraht, andererseits ein unten capillar ausgezogenes Glasrohr gesteckt. Die Spitze des letzteren wird mit der geschmolzenen zu untersuchenden Substanz angefüllt. Nach dem Erstarren der letzteren giesst man etwas Quecksilber auf die Substanz und steckt einen mit der Klingel verbundenen Platindraht in letzteres. Beim Schmelzen der Substanz tritt Contact ein und die Klingel ertönt.

Zur Beschleunigung des Abdampfens in kleinen Gefässen gibt E. Whitefield[4] eine Vorrichtung an, die darauf beruht, einen Strom heisser Luft auf die Oberfläche der einzudampfenden Lösung wirken zu lassen. Die Flüssigkeit selbst kann, um ein noch schnelleres Verdampfen zu erzielen, auf einem Sandbad etc. gleichfalls erhitzt werden.

---

[1]) Diese Forderung kann sich nur auf ganz reine Substanzen beziehen, da zum Beispiel bei Fetten oder ähnlichen allmählich erweichenden Körpern doch wohl nur der Punkt des völlig klaren Schmelzens angenommen werden kann. (Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **25**, 11.) Auch zur Beurtheilung der Reinheit einer Substanz ist es bekanntlich häufig wichtig, zu bestimmen, innerhalb welches Temperaturintervalls derselbe schmilzt, das heisst wie hoch die Temperatur vom Beginn des Schmelzens bis zum völlig klaren Fliessen steigt.

(W. F. und W. S.)

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 1093.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **11**, 211; **15**, 472; **17**, 469; **22**, 71; **23**, 531 **30**, 329.

[4]) Journ. of analyt. and applied chemistry **5**, 181.

Die Zuführung der heissen Luft bewirkt der Verfasser in der Weise, dass er eine spiralförmig gewundene Platinröhre, deren eines Ende sich direct über dem betreffenden Gefäss befindet, durch einen Brenner von unten erhitzt und durch dieselbe einen Luftstrom leitet.

Ein neues Azotometer zur Stickstoffbestimmung in Ammoniaksalzen hat W. Hentschel[1]) construirt. Dasselbe gleicht in Ansehen und Anordnung ganz dem V. Meyer'schen Dampfdichteapparat und unterscheidet sich von den bisher üblichen Azotometern dadurch, dass es gestattet, das unterbromigsaure Natron und das Ammonsalz in der Wärme auf einander einwirken zu lassen.

Das äussere Gefäss enthält in seiner kugelförmigen Erweiterung Methylalkohol als Siedeflüssigkeit. In dieses Mantelrohr ist, durch einen Stopfen festgehalten, ein zweites, oben erweitertes, cylindrisches, unten zugeschmolzenes Rohr zur Aufnahme des unterbromigsauren Natrons eingesetzt. Dasselbe ist oben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Bohrung des Korks befindet sich das Gasentbindungsrohr, welches unter dem Stopfen hakenförmig umgebogen ist und zum Aufhängen eines mit zwei Oesen aus Platindraht versehenen Eimerchens dient. Aussen ist es **S**-förmig gebogen und geht mit seinem aufwärts gerichteten Ende unter einen Messcylinder. Die zweite Bohrung des Stopfens trägt einen umgebogenen Glasstab, durch dessen Drehung man das Eimerchen abhängen kann. Letzteres hat die Form eines abgeschnittenen Aräometers mit Quecksilberkugel und wird mit der Ammonsalzlösung gefüllt. Die Quecksilberkugel bezweckt ein leichteres Hinabgleiten des Eimerchens.

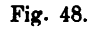
Wird zu Beginn des Versuches die Flüssigkeit des äusseren Gefässes $^1/_4$ Stunde lang im Sieden erhalten, so tritt Druckausgleich ein und es entweicht aus dem Gasentwicklungsrohr keine Luft mehr. Schiebt man letzteres jetzt unter das Messrohr und lässt die Ammonsalzlösung in das unterbromigsaure Natron gleiten, so tritt die Zersetzung so rasch ein, dass nach wenigen Minuten die Entwicklung des Stickstoffs beendet und ein entsprechendes Gasvolumen (Luft und Stickstoff) in das Messrohr getrieben ist.

Nach Angabe des Verfassers sind, wenn nicht die äusserste Genauigkeit erreicht werden soll, keine Correcturen anzubringen, was namentlich dem Umstande zuzuschreiben sein dürfte, dass die Absorption des

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2402.

Stickstoffs in der warmen Flüssigkeit eine wesentlich geringere ist als in solcher von gewöhnlicher Temperatur.

Ein verbessertes Calorimeter zur Bestimmung des Brennwerthes hat Ferd. Fischer[1]) angegeben. Die Vorrichtung ist in Fig. 48 abgebildet.



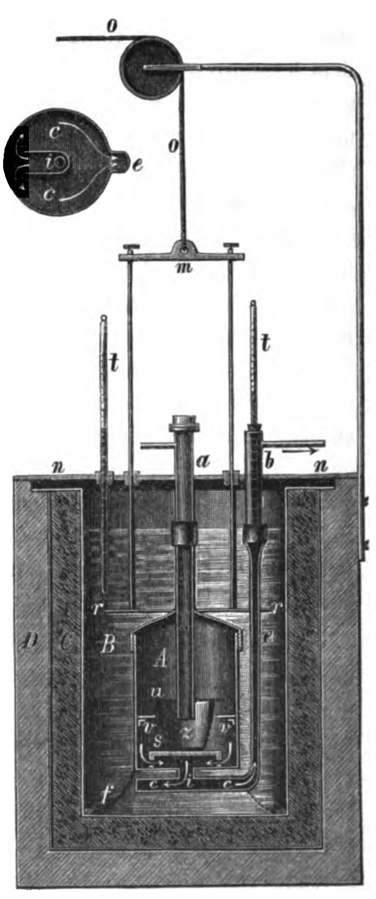


Fig. 48.

Wir geben die Beschreibung mit des Verfassers Worten:

Man erzielt dadurch eine möglichst gute Verbrennung, dass die in dem silbernen Verbrennungsgefässe A entwickelten Gase nach unten durch Rohr i in den flachen Raum c gehen, hier, wie der Querschnitt (siehe Nebenfigur) zeigt, durch einen Einsatz gezwungen werden, zunächst bis an die äussere Wandung zu gehen, um schliesslich durch das flache Rohr e zu entweichen. Die Verbrennungskammer wird durch drei Füsse f am Boden des kupfernen, stark versilberten Kühlgefässes B durch entsprechende Vorsprünge festgehalten. Mit diesem silbernen Apparate sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die Glasaufsätze a und b verbunden. Das Zuführungsrohr a für den vorher getrockneten Sauerstoff ist durch ein aus dünnem Platinblech gebogenes Rohr verlängert, welches oben einige kleine seitliche Oeffnungen besitzt. Der Platintiegel z ist mit einem Platindrahtnetz u bedeckt. Die bei der Verbrennung der Kohlenprobe entwickelten Gase steigen somit durch das Platinsieb auf, wärmen den durch Rohr a zugeführten Sauerstoff vor, mischen sich mit dem durch die Oeffnungen im Platinrohre eintretenden Sauerstoff und werden durch das ringförmige Blech v gezwungen, wieder durch das

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 351.

überragende heisse Drahtnetz u an der glühenden Tiegelwand vorbei nach unten durch Oeffnung i zu entweichen. Die Abkühlung im Boden c und Rohr e ist so vollständig, dass die Gase mit kaum 0,1^0 über der Temperatur des Kühlwassers durch Rohr b entweichen.

Die Gase gehen dann zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure durch zwei Chlorcalciumröhren, durch drei Kaliapparate, dann zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Stoffe durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd und nochmals durch Chlorcalcium und Natronkalk. Der übrig gebliebene Sauerstoff wird durch ein Glockengasometer angesaugt und kann nochmals verwendet werden. Der Raum C zwischen dem versilberten Kupfergefäss B und dem Holzbehälter D ist mit Eiderdunen gefüllt. Der versilberte Deckel n besteht aus zwei Hälften, deren eine zwei halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren a und b, eine Oeffnung für das Thermometer t und zwei für die versilberte Rührvorrichtung m hat. Das Thermometer ist in $^1/_{20}$ Grade getheilt, so dass man mittelst Fernrohres noch 0,01^0 genau ablesen kann. Um die Wärmeübertragung von dem Rührer auf die Umgebung möglichst zu vermindern, sind die beiden letzteren Oeffnungen im Deckel mit kleinen Elfenbeinführungen ausgesetzt, ausserdem sind die beiden Drähte, welche die Scheibe r tragen, oben in ein Elfenbeingestell eingeschraubt. Zur Bewegung des Rührers geht eine Seidenschnur o über eine von einem Messingbügel getragene Rolle, so dass man während des Versuches aus kurzer Entfernung mittelst eines Fernrohres die Thermometer beobachten und dabei den Rührer bewegen kann.

Eine automatische Sprengel'sche Pumpe bringt H. L. Wells[1]) in Vorschlag. Das wesentlich Neue an derselben ist die Vorrichtung zum Heben von Quecksilber. Der Apparat ist in Fig. 49 (Seite 555) abgebildet.

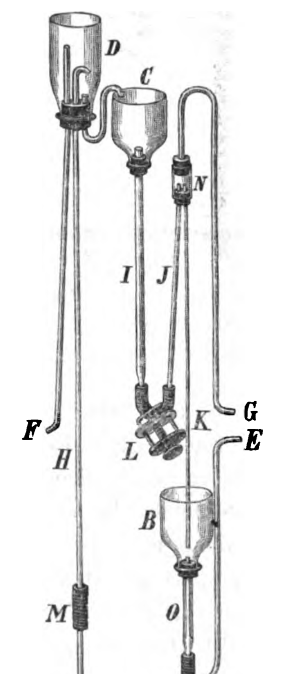
Ein kleines Gefäss in Form eines Pulverglases (A) ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die eine Bohrung ist eine rechtwinkelig gebogene Röhre (E) eingepasst, welche mit der Wasserleitung beim Gebrauch zu verbinden ist, während in der zweiten Oeffnung ein mit seinem oberen Ende am Boden eines ziemlich grossen Gefässes (B) mündendes Rohr (O) steckt, dessen unteres, in dem Pulverglas befindliches Ende mit einem Bunsen'schen Kautschukventil verschlossen ist. Die dritte Bohrung trägt eine lange, oben umgebogene

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 1037.

Röhre (MH), welche zu dem oberen Quecksilbergefäss der Sprengel'schen Pumpe (C), respective zunächst zu dem Zwischengefäss D führt.

Verbindet man den Apparat mit der Wasserleitung und giesst in das Gefäss (B) Quecksilber, so wird dasselbe durch das Ventil in das Pulverglas dringen und später in die Heberöhre (M) steigen. Sobald nun das Quecksilber hier eine solche Höhe erreicht hat, dass in dem Apparat ein Ueberdruck vorhanden ist, wird das Ventil geschlossen; es fliesst kein Quecksilber mehr zu, und das in dem langen Rohr befindliche Quecksilber wird durch den Wasserdruck nach D gehoben. In D fliesst das mit aufsteigende Wasser durch F ab, während das Quecksilber nach C und von da mit L regulirt durch I und J nach N gelangt, um in dem Rohre K herab zu fallen, wodurch aus G Luft etc. angesaugt wird. Der Vorgang wiederholt sich, wenn kein Ueberdruck mehr von der Heberöhre aus auf das Ventil wirkt.

Fig. 49.



Das aus der Sprengel'schen Pumpe ausfliessende Quecksilber gelangt immer wieder in das Gefäss B, so dass ein continuirliches Arbeiten mit dem Apparate möglich ist.

Im Anschluss hieran sei erwähnt, dass A. Raps[1]) die bereits in dieser Zeitschrift besprochene selbstthätige Quecksilberluftpumpe, wie sie von Max Stuhl[2]) hergestellt wird, ganz eingehend beschreibt.

Ein Gebläse für carburirte Luft hat Paquelin[3]) construirt. Wir können dasselbe, da es auf bekannten Principien beruht, und da sich die specielle Einrichtung aus der kurzen Beschreibung des Originals nicht genau entnehmen lässt, hier nur erwähnen.

---

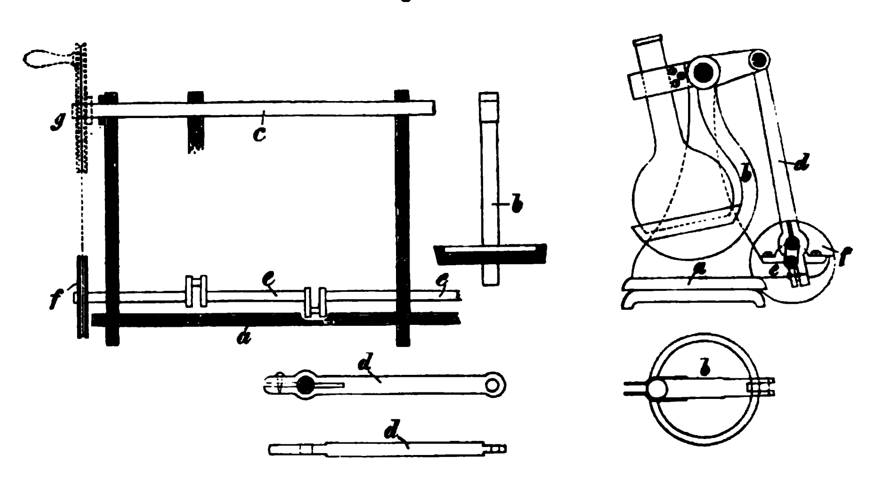
1) Annalen d. Physik u. Chemie [N. F.] **48**, 629.

2) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 321.

3) Comptes rendus **118**, 303.

Eine Schüttelmaschine für die Analyse von Superphosphaten empfiehlt O. Güssefeld [1]). Dieselbe eignet sich sowohl für Hand- als Motorbetrieb. Fig. 50—55 veranschaulichen die Einrichtung.

Fig. 50—55.



In dem Gestell a, bestehend aus einer Fussplatte mit zwei oder mehreren Ständern, ist eine Kurbelwelle e gelagert, von welcher aus mittelst Stangen d die auf einer festgelagerten Achse c sich bewegenden Schwingen b in schüttelnde Bewegung gebracht werden. Die Schwingen dienen zur Aufnahme der Literkolben, welche durch Federn oder sonst geeignete Vorrichtung gehalten werden. Für Motorbetrieb bringt man die Schnurscheibe f mit dem Motor in Verbindung, beim Handbetrieb bedient man sich des Handrads g.[2])

Ueber die Aufbewahrung, respective Reinigung einiger Reagentien macht W. Hampe [3]) Mittheilungen.

Hinsichtlich der Aufbewahrung von Flusssäure in Hartgummigefässen bemerkt der Verfasser, dass leicht aus dem Flaschenmaterial organische Substanzen in die Säure übergehen können, so dass diese nach einiger Zeit Chamäleonlösung deutlich entfärbt. Bei Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten kann dieser Umstand zu hohe Resul-

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 43.

[2]) Die Ausführung des Apparates hat Herr Ingenieur H. Holzapfel in Hamburg, Kleiner Grasbrook Worthdamm 19, übernommen.

[3]) Chemiker-Zeitung 14, 1777; vom Verfasser eingesandt.

tate veranlassen. Hampe empfiehlt deshalb bei solchen Bestimmungen einen vorhergehenden Zusatz von Schwefelsäure und Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Erst dann kann die Säure Verwendung finden.

Aus manchen Hartgummigefässen nimmt Flusssäure auch Alkalien auf.

Zur Vermeidung dieser beiden Verunreinigungen verwendet Hampe Platinflaschen, die ungefähr 1 kg fassen und zum Schutz gegen Beschädigungen in einer enganliegenden, kupfernen, verschraubbaren Flasche eingeschlossen sind.

Zur Darstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffs hält es Hampe bei gewöhnlichen Analysen für hinreichend, das Gas 2—3 Vorlagen, die entweder Soda oder Schwefelnatrium enthalten, passiren zu lassen.

Bei sehr genauen Bestimmungen entwickelt Hampe Schwefelwasserstoff aus reinem krystallisirtem Schwefelnatrium und verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), welche die Prüfung im Marsh'schen Apparate bestanden hat. Das feste Salz wird mit etwas Wasser in eine nicht zu kleine Woulfe'sche Flasche, deren einer Tubus eine mit Hahn versehene Trichterröhre enthält, gebracht, während der andere Tubus ein Ableitungsrohr trägt. Durch die Trichterröhre lässt man die verdünnte Schwefelsäure in angemessenen Mengen fliessen. Das Gas passirt eine Waschflasche mit reinem Wasser oder Sodalösung.

Um Salzsäure aus Chlorgas zu entfernen[1]) empfiehlt der Verfasser eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali und lässt das Gas in kleinen Bläschen die Waschflüssigkeit durchstreichen. Ob dieselbe noch brauchbar ist, lässt sich leicht an der Farbe derselben erkennen. Die Waschflasche kommt zwischen Entwicklungsgefäss und Trockenapparat zu stehen.

Als Indicator für alkalimetrische Bestimmungen, namentlich wenn sie, wie es in der Fabrikpraxis häufig vorkommt, von ungeübten Arbeitern ausgeführt werden, empfiehlt Werner Bolton[2]) an Stelle der einen Farbenumschlag bewirkenden gebräuchlichen Farbstoffe eine concentrirte Lösung von Schwefelblumen in einem Alkalisulfid. Von dieser Lösung

---

[1]) Was z. B. bei der Wöhler'schen Methode der Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Eisen von Wichtigkeit ist.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 492.



wird entweder ein Tropfen zugesetzt und der dieser Menge entsprechende Säureverbrauch in Abzug gebracht, oder man befeuchtet, wenn nicht die äusserste Genauigkeit verlangt wird, nur den Glasstab mit der Alkalipolysulfidlösung und rührt damit die zu titrirende Flüssigkeit um.

Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit Säure titrirt. Sobald eine, auch nach starkem Umschütteln bleibende, milchige Trübung eintritt, ist der Endpunkt erreicht. Der Uebergang ist so scharf, dass sich bei dem Endpunkt noch nicht mit Lackmus- wohl aber mit Curcumapapier die freie Säure nachweisen lassen soll.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber.**

Ueber die Analyse von Ferrochrom, Ferroaluminium, Ferrowolfram, Ferrosilicium und Ferrotitan hat A. Ziegler[1]) im Anschluss an seine frühere Arbeit[2]) weitere Mittheilungen veröffentlicht und zum Aufschliessen der genannten Eisenlegirungen ein Gemisch von Aetzalkali und salpetersaurem Alkali empfohlen. Durch Schmelzen mit einem Gemisch, welches aus 6 *g* chemisch reinem Natron- oder Kalihydrat und 3 *g* chemisch reinem Natron- oder Kalisalpeter besteht, lassen sich die Legirungen des Eisens mit Chrom, Aluminium, Wolfram und Silicium (0,5 *g* in gebeuteltem Zustande) vollständig in kurzer Zeit zersetzen.

Der Aufschluss muss im Silbertiegel unter genau zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln vorgenommen werden, damit der Tiegel nicht zu sehr angegriffen und eine Verunreinigung der Schmelze durch Silber möglichst vermieden wird.

Ziegler empfiehlt die Anwendung eines Silbertiegels von etwa 50 *cc* Inhalt und einem Gewichte von 45 bis 46 *g*. Der Silbertiegel ist mit reducirender (russender) Flamme zu erhitzen, zu welchem Behufe man die beiden Luftlöcher des mit Schornstein versehenen Bunsen'schen Brenners mit Papier verklebt und durch Durchlöchern der Papier-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. **279**, 163; vom Verfasser eingesandt.

[2]) Diese Zeitschrift **30**, 46.

blättchen nur ganz wenig Luft in das Innere des Brennerraumes eintreten lässt. Der Tiegel ist während des Schmelzens angerusst zu erhalten.

Zur Analyse von Ferrochrom wird $^1/_2$ *g* der gebeutelten Substanz in den Silbertiegel gebracht, in welchen man dann 6 *g* chemisch reines Alkalihydrat und 3 *g* chemisch reines Alkalinitrat einträgt.[1]) Der Tiegel wird angerusst und bei ziemlich kleiner reducirender Flamme, langsam steigernd, erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde wird der Aufschluss bei richtiger Uebung erreicht sein. Nach dem Erkalten des Tiegelinhalts, welchen man kurz vor dem Erstarren an den Wänden vertheilt hat, stellt man den Tiegel in eine Porzellanschale und füllt ihn ganz mit Wasser an. Mittelst eines Platinstabes kann man die Lösung durch Rühren beschleunigen.

Nach dem Lösen der Salze entleert man den Inhalt, wischt den Tiegel aus und spült ihn mit Wasser ab. Die gesammte Flüssigkeit mit dem Eisenoxydrückstande kommt nun in ein Becherglas und wird während etwa einer halben Stunde mit Kohlensäure gesättigt. Hierauf dampft man die ganze Masse in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst mit Wasser und filtrirt. Ausgewaschen wird mit etwas Natriumcarbonat enthaltendem Wasser.

Wenn nach Vorschrift gearbeitet wurde, hat man hiermit eine so gut wie vollständige Trennung des Chroms von den übrigen Bestandtheilen der Legirung erreicht. Der geringe, meist röthlich aussehende Ansatz im Innern des Tiegels scheint etwas chromsaures Silber zu enthalten, welches durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzt wird. Die salzsaure Lösung kommt zu der Hauptmenge der Chromlösung, oder man bestimmt diese minimalen Antheile von Chrom für sich. Die Chromatlösung wird nun auf ein bestimmtes Volumen gebracht, in einem aliquoten Theil die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure zur Trockne abgeschieden und im Filtrate das Chrom mit Ammoniak doppelt gefällt. Der in Wasser unlösliche Rückstand der Schmelze enthält alles Eisen, Mangan, den grössten Theil des Siliciums und so weiter. Derselbe wird unter Bedecken des Trichters auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure (1:3) gelöst und mit 1procentiger Salzsäure ausgewaschen. Hierbei zeigt sich meistens, ob der Aufschluss ein vollständiger war.

[1]) Ziegler zieht die Natronsalze ihrer leichteren Löslichkeit halber den Kalisalzen vor.



Die salzsaure Lösung dampft man auch zur Trockne ein, nimmt mit verdünnter Salzsäure und Wasser auf, filtrirt und erhält nun eine Lösung, in der auf bekannte Weise Eisen, beziehungsweise Mangan, bestimmt werden kann. Auf eventuellen Chromgehalt ist der Eisenniederschlag mittelst der Salpeter-Sodaschmelze zu prüfen. Die während der Analyse abgeschiedene Kieselsäure ist mit Flusssäure zu verjagen und ein wesentlicher Rückstand auf Chrom, beziehungsweise Mangan, zu prüfen.

Silicium wird am einfachsten in der Weise bestimmt, dass man $^1/_2$ *g* Substanz mit Natriumbisulfat aufschliesst, und zwar bei nicht sehr hoher Temperatur, weil sich sonst basische, schwer lösliche Sulfate bilden.

Rud. Namias,[1]) welcher auch Bisulfat zum Aufschliessen des Ferrochroms anwendet, setzt nach beendetem Aufschluss nochmals etwas Bisulfat zu, was jedoch unnöthig ist, wenn man nicht zu stark erhitzt hat. Ist richtig verfahren worden, so löst sich die Schmelze bis auf die Kieselsäure so gut wie vollständig in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem, heissem Wasser bei kürzerem oder längerem Digeriren auf, und ist ein Zusatz von Salzsäure, wie ihn Namias vorschlägt, unnöthig. Die so erhaltene Kieselsäure ist jedoch nie chemisch rein und muss zur Sicherheit mit Flusssäure abgeraucht werden. Das Filtrat von der Siliciumbestimmung kann zur Mangantitrirung Verwendung finden.

Zur Phosphorbestimmung nimmt man 2 *g* Substanz und schliesst mit 9 *g* Natronsalpeter und 18 *g* Kalihydrat auf. Die Schmelze wird mit Salpetersäure und etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, durch wiederholtes Abdampfen mit concentrirter Salpetersäure in eine salpetersaure Lösung umgewandelt, mit Ammoniak abgestumpft und der Phosphor wie gewöhnlich bestimmt. Auch die Schwefelbestimmung kann mit derselben Schmelze eingeleitet werden.

Das gewogene Chromoxyd erweist sich, mit der Salpeter-Sodaschmelze auf Reinheit geprüft, fast immer frei von Eisen und Mangan. Einen etwaigen Siliciumgehalt des Chromoxyds, ausser dem von den Filtern stammenden, kann man durch Schmelzen mit Natriumbisulfat finden, da hierbei das Chromoxyd vollständig in lösliches Sulfat umgewandelt wird.

Ziegler macht darauf aufmerksam, dass sich nach einer älteren Methode Chromoxydsalze in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat in Chromate überführen und alsdann mit Ferroammoniumsulfat titrimetrisch bestimmen lassen. Nach dem Verfasser liefert diese

[1]) Stahl und Eisen **10**, 977.

Methode, etwas modificirt, gute Resultate, und stellt derselbe nähere Angaben in Aussicht.

Die schwefelsaure Lösung des Ferrochroms, welche beim Aufschliessen des letzteren mit Natriumbisulfat erhalten wird, kann gleichfalls vortheilhaft mit Permanganat oxydirt werden. Das bei der Oxydation sich abscheidende Mangansuperoxydhydrat ist frei von Chrom, und der durch Fällung mit kohlensaurem Natron erhaltene Eisen- und Manganniederschlag enthält nur minimale Mengen desselben.

Das Aufschliessen des Ferroaluminiums und die Bestimmung der begleitenden Elemente geschieht im Wesentlichen in der gleichen Weise, wie soeben bei dem Ferrochrom beschrieben. In Anwendung kommt $^1/_2$ bis 1 *g* der gebeutelten Substanz.

Ferroaluminium braucht in Folge seines grösseren Eisengehaltes eine etwas längere Schmelzdauer wie Ferrochrom. Vortheilhaft ist es die Lösung der Schmelze in Wasser unter Erwärmen vorzunehmen. Natürlich wird beim Ferroaluminium nach dem Lösen der Schmelze keine Kohlensäure eingeleitet und auch nicht zur Trockne abgedampft, damit sich das gebildete Natriumaluminat nicht zersetzt. Im Gegentheil ist es gut, beim Lösen etwas Alkalihydrat zuzugeben. Bei dem Auflösen des mit Wasser ausgezogenen Schmelzrückstands in Salzsäure ist besonders auf unaufgeschlossene Theile zu achten. Die erste Trennung des Aluminiums von der grössten Menge der Alkalien in dem Filtrate der Schmelzlösung ist gleichfalls sehr gut, ohne Einleiten von Kohlensäure, durch möglichst genaues Neutralisiren mit Salzsäure und Erwärmen zu erreichen.

Ziegler empfiehlt auch die folgende Methode zur Analyse des Ferroaluminiums: Man löst $^1/_2$ *g* der gepulverten oder gebohrten Substanz in der eben zum Lösen nöthigen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 3) in einer Platinschale,[1] verdampft zur Trockne, schmilzt mit überschüssigem kohlensaurem Natron oder Natron-Kali und verfährt mit der wässrigen Lösung der Schmelze zur Aluminiumbestimmung nach Abscheidung der Kieselsäure im Wesentlichen, wie bei der Chrombestimmung angegeben. Man kann auch, was noch besser ist, die eingetrocknete salzsaure Lösung mittelst eines angefeuchteten, aschenfreien Filters in den Silbertiegel bringen und hier die Trennung vollständiger

[1] Da vorhandene Eisenoxydulverbindungen nach dem Schmelzen mit Alkalicarbonat leicht in die Wasserlösung übergehen, erscheint es vortheilhaft, die Lösung in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salpetersäure vorzunehmen.

durch Schmelzen mit 6 Theilen Natronhydrat und 3 Theilen Natronsalpeter bewerkstelligen.

Im Uebrigen gilt das bei der Analyse des Ferrochroms Erwähnte.

Sollte beim Thonerdeniederschlage noch etwas Eisen sein, was sich durch gelbliche Färbung des geglühten Niederschlags kund gibt, so kann man denselben durch Schmelzen mit eisenfreiem Bisulfat in Lösung bringen, das Eisen nach Reduction mit eisenfreiem Zink titriren und als Eisenoxyd in Abzug bringen. Auch durch wiederholtes Schmelzen mit Soda kann man das Aluminium von noch vorhandenem Eisen trennen.

Ferrowolfram lässt sich gleichfalls durch Schmelzen mit Aetzalkali und Alkalinitrat im Silbertiegel aufschliessen, und sind bei der weiteren Analyse neben dem beim Ferrochrom Erwähnten auch die schon früher[1]) beschriebenen Punkte zu berücksichtigen.

Das vorgeschlagene Schmelzmittel eignet sich auch zum Aufschliessen des Ferrosiliciums. Eben so gut lässt sich aber Ferrosilicium durch Schmelzen mit Natriumbisulfat im Platintiegel zersetzen; die nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleibende Kieselsäure ist abzufiltriren und nach dem Wägen mit Flusssäure und Schwefelsäure zu verflüchtigen. Diese letztere Methode ist jedoch nach Ziegler nur dann als unanfechtbar zu bezeichnen, wenn festgestellt ist, dass bei diesem Verfahren keine Spur von Silicium als Siliciumwasserstoff verloren geht.

Ferrotitan lässt sich mit dem erwähnten Schmelzmittel nicht genügend zersetzen. Technisch brauchbare Ergebnisse liefert dagegen die folgende Methode: Man schliesst $^1/_2$ *g* der gepulverten und gebeutelten Legirung in genau derselben Weise mit Natriumbisulfat auf, wie bei der entsprechenden Zersetzung des Ferrochroms, löst aber in der Kälte in Wasser. Der Kieselsäurerückstand wird, wenn keine unzersetzte Substanz vorhanden war (in welchem Falle nochmals aufzuschliessen wäre), mit Flusssäure und Schwefelsäure abgeraucht, wobei zugleich die Kieselsäure bestimmt wird. Ein etwa verbleibender wesentlicher Rest wird nochmals mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und kommt zur Hauptlösung. Diese wird auf ungefähr 1 *l* verdünnt, mit Ammoniak abgestumpft und mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure versetzt. Man erwärmt alsdann langsam bis zum Sieden und kocht bedeckt, eventuell unter Ersatz des verdampfenden Wassers, $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

---

1) Diese Zeitschrift **30**, 48.

Arbeitet man in dieser Weise, so bleibt schon bei der ersten Fällung fast alles Eisen als Oxydulsalz in Lösung. Den Niederschlag filtrirt man, wenn nöthig, mittelst einer automatischen Filtrirvorrichtung durch doppeltes Filter ab und wäscht denselben mit etwa 4-procentiger Essigsäure aus. Das Filtrat muss absolut klar sein.

Dasselbe wird nun nochmals mit Ammoniak abgestumpft, mit wässriger schwefliger Säure versetzt und zur Controle der vollständigen Ausfällung eine Stunde gekocht.

Der erste, noch eisenhaltige Niederschlag von Metatitansäurehydrat wird nun verascht, mit Bisulfat aufgeschlossen und ebenso behandelt wie die Lösung nach dem ersten Aufschlusse. Wenn richtig gearbeitet wird, ergibt die zweite Fällung einen rein weissen, Eisen nur noch in Spuren enthaltenden Titansäureniederschlag. Ist Eisen in erheblicherer Menge zugegen, so hat man Aufschluss und Fällung zu wiederholen. Der so erhaltene Niederschlag ist nach dem Veraschen, Behandeln mit Ammoniumcarbonat und ausreichendem Glühen eine hellgraubräunliche Titansäure, welche während des Glühens tief citronengelb, fast orange aussieht.

Bei der Bestimmung der Titansäure werden von dem Verfasser noch folgende Punkte hervorgehoben: Bei trübem Filtriren kann man sich durch Zusatz von verdünnter Chlorammoniumlösung oder durch Vermischen des Niederschlags mit der aufgeschlämmten Papiermasse eines Filters von bekanntem Aschengehalte helfen. Titansäurehydrat hält hartnäckig Schwefelsäure zurück, daher ist vorsichtiges Erwärmen des veraschten Niederschlags mit Ammoniumcarbonat vorgeschrieben.

$^1/_2$ *g* Ferrotitan zersetzt sich mit wässriger Flusssäure bei gelinder Wärme in etwa zwei Stunden.

Schmelzender Natronsalpeter nimmt kein Titan aus Ferrotitan auf. Die genannte Legirung zersetzt sich unvollständig mit Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser.

Zur Analyse von Bleiglanz und Bleisulfat. Nach Rudolf Benedikt[1]) lässt sich die Zersetzung des Bleiglanzes durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure leicht und vollständig bewirken. Man übergiesst das gepulverte Mineral in einer halbkugelförmigen Porzellanschale mit etwas Wasser und sodann mit einigen Cubikcentimetern Jodwasserstoffsäure des Handels von 1,7 specifischem Gewicht. Wird das Anfeuchten

1) Chemiker-Zeitung **16**, 43.

mit Wasser unterlassen, so tritt bei dem Uebergiessen der Substanz mit der concentrirten Jodwasserstoffsäure heftiges Aufbrausen ein. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten ist die Umwandlung des Bleisulfids in Bleijodid beendet; man entfernt das Uhrglas, spült dasselbe ab und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit fünf- bis zehnfach verdünnter Salpetersäure übergossen, die Schale bedeckt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salpetersäure zerlegt das Bleijodid unter Abscheidung von Jod.

Sobald die Oxydation beendet ist, entfernt man das Uhrglas, verdampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt ab, wäscht aus und hat nun das gesammte Blei als Nitrat in Lösung, aus welcher man es in gewohnter Weise mit Schwefelsäure abscheidet. Bei ganz genauen Analysen kann eine nochmalige Behandlung des Rückstands mit Jodwasserstoffsäure vorgenommen werden; dieselbe wird sich jedoch nur in seltenen Fällen als nöthig erweisen.

Eben so leicht gelingt die Umwandlung von Bleisulfat in Bleinitrat. Dabei wirkt die Jodwasserstoffsäure reducirend nach der Gleichung:

$$PbSO_4 + 10 HJ = PbJ_2 + 4 H_2O + H_2S + 4 J_2.$$

Man übergiesst die Substanz in einem kleinen Becherglase mit etwas Wasser, fügt Jodwasserstoffsäure hinzu und erwärmt mässig. Nach wenigen Minuten ist alles gelöst. Gleichzeitig scheidet sich aber durch die Einwirkung des frei werdenden Jods auf den Schwefelwasserstoff an den Wänden des Gefässes Schwefel aus. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Becherglases mit kaltem Wasser in eine Schale, verdampft zur Trockne und verfährt wie bei der Analyse des Bleiglanzes. Sollte nach dem Verdampfen mit Salpetersäure Jod im Rückstande verbleiben, so übergiesst man nach völligem Vertreiben der Salpetersäure mit einigen Cubikcentimetern Alkohol, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salpetersäure, verdünnt und filtrirt. Will man die Ausscheidung von Jod während der Lösung, namentlich aber die Abscheidung von Schwefel an den Gefässwänden vermeiden, so übergiesst man die Substanz, sei sie nun Bleiglanz oder Bleisulfat, von Anfang an nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer in Wasser aufgeschlämmten geringen Menge rothen Phosphors, welcher das Jod sofort in Jodwasserstoffsäure zurückverwandelt. Der Phosphor wird bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt, welche die Bestimmung nicht weiter beeinflusst.

Nach den von dem Verfasser mitgetheilten Versuchen ergibt die Methode sowohl bei der Analyse von Bleiglanz als auch von Bleisulfat sehr befriedigende Resultate.

Der Verfasser hält es nicht für unmöglich, dass sich die Jodwasserstoffsäure auch bei der Analyse anderer Sulfide vortheilhaft zur Anwendung bringen lässt.

Ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Silber und Blei gründen R. Benedikt und L. Gans[1]) auf das verschiedene Verhalten der Jodide des Silbers und Bleis gegen verdünnte Salpetersäure.

Man verdünnt die Lösung, welche salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Bleioxyd, und zwar in Summa etwa 0,5 *g* Metall enthält, in einer geräumigen Glasschale mit kaltem Wasser auf 200 bis 300 *cc* und lässt eine zur vollständigen Ausfällung des Silbers mehr als hinreichende, aber nicht gar zu grosse Menge Jodkaliumlösung zufliessen. Bei Anwendung von 0,5 *g* Metall genügen für alle Fälle 10 *cc* einer 10procentigen Jodkaliumlösung. Man versetzt sodann mit 10 *cc* chlorfreier Salpetersäure, welche man vorher mit 10 bis 20 *cc* Wasser verdünnt hat, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt auf dem Wasserbade, wobei die gelbe Farbe des Niederschlags anfänglich meist in orangeroth übergeht. Sobald die Flüssigkeit heiss geworden ist, löst sich das Bleijodid auf, die Flüssigkeit wird dunkelbraun und entwickelt Joddämpfe. Nun entfernt man das Uhrglas, spült dasselbe in die Schale ab, fügt siedendes Wasser hinzu und lässt unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit farblos oder hellgelb geworden, somit das Jod entfernt ist. Das Jodsilber wird jetzt abfiltrirt und zur Wägung gebracht. Die Verfasser sammeln dasselbe in einem mit Glaswolle gefüllten, bei 110 ^{0} C. getrockneten und gewogenen Glasröhrchen, waschen erst mit heissem salpetersäurehaltigem, dann mit wenigen Cubikcentimetern heissem Wasser aus, trocknen bei 110 ^{0} C. und wägen.

Die Gegenwart anderer Metalle derselben Gruppe, mit Ausnahme des Quecksilbers, stört nicht. Kupferjodür, Wismuth- und Cadmiumjodid verhalten sich gegen Salpetersäure wie Bleijodid, dagegen wird Quecksilberjodür in rothes Jodid verwandelt, welches nicht weiter angegriffen wird.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **16**, 181 und 219.



Die Verfasser theilen sehr günstige Analysenresultate mit, welche bei Anwendung von 0,25 *g* Silber und der gleichen Menge Blei, sowie von etwa 0,5 *g* Silber neben 2 *mg* Blei erhalten wurden.

Bei der Untersuchung von Blei-Silberlegirungen verfährt man in gleicher Weise. Man löst in Salpetersäure, verdünnt, fällt mit Jodkalium und erwärmt auf dem Wasserbade.

Zur Bestimmung des Silbers in unreinem Hüttenblei, sowie anderen Bleisorten werden je nach dem Silbergehalt 10 bis 50 *g* der Probe in verdünnter, weinsäurehaltiger Salpetersäure gelöst. Man verwendet auf 10 *g* der Probe zweckmässig 10 *cc* chlorfreie Salpetersäure und die gleiche Menge gesättigter Weinsäurelösung; durch die Gegenwart der letzteren wird eine weit raschere und vollständigere Lösung erreicht. Man erwärmt bis zur Beendigung der Oxydation, verdünnt mit siedendem Wasser, filtrirt in eine Glasschale ab, verdünnt auf 300 bis 500 *cc*, lässt erkalten, fügt 10 *cc* einer 10procentigen Jodkaliumlösung hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade.

Der Ueberschuss der zum Lösen zugesetzten Salpetersäure reicht meist schon zur Oxydation des Jodbleis aus; tritt die Entwicklung von Joddämpfen und Braunfärbung nicht ein, so setzt man noch etwas verdünnte Salpetersäure hinzu.

In ganz gleicher Weise kann der Silbergehalt von Bleiglanz bestimmt werden. Man oxydirt mit Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure, am zweckmässigsten unter Anwendung gleicher Raumtheile Salpetersäure, Weinsäurelösung und Wasser. Nach erfolgter Oxydation verdünnt man mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus, lässt das Filtrat erkalten und verfährt wie oben angegeben.

Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt, welche bei der Analyse von verschiedenen Bleisorten, sowie von Bleiglanz, nach dieser Methode erhalten wurden. Zum Vergleich ist der auf trocknem Wege ermittelte Silbergehalt der Proben in die Tabelle mit aufgenommen. Diese letzteren Zahlen hat bei den unter 1 bis 5 angeführten Proben H. Dietrich, Probirer in Pribram, festgestellt, während die Bestimmungen in den beiden silberärmeren Proben (6 und 7) von W. Hampe[1]) ausgeführt sind.

[1]) Chemiker-Zeitung **16**, 219.

No.	Bezeichnung	Silbergehalt auf trocknem Wege.	Silbergehalt nach der Methode von Benedikt und Gans.	Differenz gegen die Probe auf trocknem Wege.
1.	Antimonhaltiges unreines Hütten-blei.	0,448 %	0,454 %	0,006 %
			0,449 «	0,001 «
2.	Unreines Hütten-blei.	0,231 «	0,219 «	0,012 «
			0,225 «	0,006 «
			0,211 «	0,020 «
			0,214 «	0,017 «
3.	Pattinson-Blei.	0,065 «	0,072 «	0,007 «
			0,070 «	0,005 «
			0,078 «	0,013 «
			0,080 «	0,015 «
4.	Pattinson-Blei.	—	0,009 «	—
5.	Bleiglanz.	0,580 «	0,556 «	0,024 «
			0,568 «	0,012 «
			0,573 «	0,007 «
			0,586 «	0,006 «
6.	Muldenblei aus Lautenthal.	0,0030 «	0,0034 «	0,0004 «
7.	Raffinirtes Blei.	0,00060 «	0,00054 «	0,00006 «

Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der Chromatmethode fällt man nach K. Farnsteiner[1]) die nahezu zum Sieden erhitzte, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung durch eine gemessene überschüssige Menge einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt. Man erhitzt noch einige Zeit, setzt kohlensäurefreies Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zu und fällt darauf den Ueberschuss von Chlorbaryum durch ein gemessenes Volumen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali von bekanntem Wirkungswerth. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit, welche nun einen geringen Ueberschuss von chromsaurem Kali enthält, mit dem Niederschlag in einen geeigneten Messkolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut

[1]) Chemiker-Zeitung **16**, 182. — Vergleiche auch diese Zeitschrift **29**, 684 und **30**, 712.

durch und filtrirt nach dem Absitzen des Niederschlags die Hälfte der Flüssigkeit ab. Diese wird entweder in einem Becherglase, oder besser in einer weithalsigen, durch einen Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Zur Berechnung muss der Gehalt der Chlorbaryumlösung genau bekannt sein und ferner die Beziehungen der Chromatlösung einerseits zur Chlorbaryumlösung und andererseits zur Natriumhyposulfitlösung.

Diese Methode führt jedoch bei grösseren Mengen von Schwefelsäure nicht zu brauchbaren Resultaten, da sowohl der schwefelsaure Baryt, als auch der chromsaure Baryt chromsaures Kali mit niederreissen. Für die Bestimmung kleinerer Schwefelsäuremengen (0,02 bis 0,04 *g* SO_3) ist dagegen die Methode nach dem Verfasser zu empfehlen, zumal, wenn anstatt des chromsauren Kalis chromsaures Ammon zur Anwendung kommt. Wie zur Bestimmung der Schwefelsäure in der Soda, dem Kochsalz, der Potasche und dem Chlorkalium eignet sich die Methode auch für gewöhnliche Wasser. Von diesen werden 100 bis 200 *cc* zur Zerlegung der Carbonate mit wenig verdünnter Salzsäure erhitzt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Darauf macht man die Flüssigkeit mit kohlensäurefreiem Ammoniak eben schwach alkalisch, fügt sofort die Chromatlösung zu und verfährt wie angegeben.

Von störendem Einfluss auf diese Bestimmung im Wasser können im Allgemeinen nur Eisenoxyd und salpetrige Säure werden; Salpetersäure in normalen Mengen ist ohne Belang. Das Eisenoxyd wird schon durch den Zusatz von Ammoniak entfernt; zur Beseitigung der salpetrigen Säure wendet man mit Vortheil reinen Harnstoff an. Man setzt, während man zur Austreibung der Kohlensäure erhitzt, einige Krystalle desselben dem angesäuerten Wasser zu; nach dem Aufhören der Gasentwicklung ist die Flüssigkeit frei von salpetriger Säure, sofern Harnstoff in genügender Menge zugefügt wurde.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Einige Reactionen der drei isomeren Amido-Benzoësäuren gibt Oechsner de Coninck[1]) an.

Die drei Säuren entwickeln mit den Alkalimetallen, mit Magnesium und Zink bei Luftabschluss und ebenso mit den Oxyden und Hydroxyden dieser Metalle merkliche Mengen von Ammoniak, dagegen treten keine Farbenreactionen auf.

Nachstehende Uebersicht zeigt das Verhalten der drei Säuren zu einer Reihe von Körpern, die bei ihrer Einwirkung gefärbte Producte liefern. Die fünf ersten Reagentien liefern die angegebenen Erscheinungen, wenn sie mit den Säuren kurze Zeit schwach erhitzt werden. Nimmt man nach dem Erkalten mit destillirtem, respective alkoholhaltigem Wasser auf, so treten die Färbungen auf. Ein stärkeres Erhitzen bewirkte Verkohlung.

Reagens	Amido-Benzoësäure		
	Ortho-	Meta-	Para-
Natronkalk	Mit destillirtem Wasser blassviolette Färbung; durch Säuren wird die Färbung zerstört, durch verdünntes Alkali verstärkt. Eine verdünnte Lösung von Natronhydrat erzeugt eine bläuliche Fluorescenz.	Im durchscheinenden Lichte rothbraun, im reflectirten tiefbraun.	Keine Färbung.
Kupferoxyd	Keine Färbung.	Nach dem Erhitzen mit alkoholhaltigem Wasser aufgenommen schwachrosa Färbung, die allmählich dunkler und zuletzt gelb wird.	Keine Färbung.

1) Comptes rendus **114**, 595 und 758.

Reagens	Amido-Benzoësäure Ortho-	Meta-	Para-
Baryum-superoxyd	Keine Färbung.	Mit alkoholhaltigem Wasser eine granatrothe Färbung.	Keine Färbung.
Mangan-superoxyd	Keine Färbung.	Mit alkoholhaltigem Wasser in der Kälte eine blass violette, in der Wärme eine dunkler violette Färbung. Dieselbe geht in röthlich-violett, alsdann in gelbbraun über.	Keine Färbung.
Arsensäure	Man wendet im Verhältniss zum Reagens die organischen Säuren im Ueberschuss an. Beim allmählichen Erhitzen bilden sich violett gefärbte Massen, die mit starkem Alkohol tiefrothe bis violettrothe Lösungen geben. Um mit der Paraverbindung diese Reaction zu erhalten, muss man etwas weniger stark erhitzen als bei den anderen Säuren.		
Chromsäure: *a*) in verdünnter wässriger Lösung	Sofort Braunfärbung.	Erst nach kurzer Zeit Braunfärbung.	Erst nach einiger Zeit Braunfärbung.
β) in fester Form	Alle drei Säuren werden beim Erhitzen mit fester Chromsäure unter Bildung von Chromoxyd und unter Entwicklung von Ammoniak verbrannt. Häufig tritt eine kleine Explosion ein.		
Verdünnte Salpetersäure	In der Wärme granatrothe Lösung, die bald tiefbraun wird. Die granatrothe Lösung wird mit etwas destillirtem Wasser hellbraun.	Beide Säuren geben ähnliche Färbungen wie die Orthoverbindung, die Paraverbindung ist am widerstandsfähigsten.	
Rauchende Salpetersäure	Wird in der Kälte stark angegriffen; die Lösung ist tief braunroth gefärbt. Beim Zusatz von destillirtem Wasser wird sie hellroth im durchscheinenden Lichte, braunroth im reflectirten. Allmählich trübt sich die Lösung unter theilweiser Fällung der Säure.	Wird stark angegriffen unter Bildung einer rothen Lösung. Beim Wasserzusatz wird dieselbe orangeroth. Eine Trübung durch Fällung der Säure entsteht nicht.	Ist am widerstandsfähigsten. Die Lösung ist tiefroth und wird beim Wasserzusatz tiefgelb. Eine Trübung ist nicht zu beobachten.

Reagens	Amido-Benzoësäure		
	Ortho-	Meta-	Para-
Königswasser (aus gleichen Raumtheilen Salzsäure und Salpetersäure)	Löst sich in der Wärme mit hellrother Farbe und wird beim Wasserzusatz zum Theil gefällt. Erhitzt man wiederum, so wird alles mit orangerother Farbe gelöst.	Löst sich zum Theil in der Wärme zuerst mit gelbbrauner, dann mit rother Farbe; in überschüssigem Königswasser löst sie sich theilweise mit orangerother Färbung. Verdünnt man mit Wasser und erhitzt zum Sieden, so löst sich alles mit hell orangerother Farbe auf.	Ist am widerstandsfähigsten. Färbungen wie bei der Metasäure. Fügt man dagegen destillirtes Wasser hinzu und kocht, so findet im Gegensatz zu den beiden anderen Isomeren nur ein theilweises Gelöstwerden der gefällten Säure statt.
Verdünnte Salzsäure	Löst sich beim Kochen mit blassvioletter Färbung, welche auch beim Wasserzusatz bestehen bleibt.	Keine Färbung. Löst sich beim Kochen mit einem sehr grossen Ueberschuss von Salzsäure nur zum Theil. Fällt beim Erkalten allmählich wieder aus.	Keine Färbung. Löst sich beim Kochen vollständig in einem ziemlich starken Ueberschuss des Reagens auf und fällt beim Erkalten sofort wieder aus.
Concentrirte Salzsäure	Die Lösungsverhältnisse sind ebenso wie mit verdünnter Säure; aber die Orthosäure löst sich in der concentrirten Säure gleichfalls ohne Färbung auf.		
Verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O)	Löst sich beim Kochen mit schwach rosa Färbung auf. Ein Wasserzusatz schwächt die Färbung, hebt sie aber nicht auf.	Keine Färbung. Weniger löslich als die Paraverbindung.	Keine Färbung.
Concentrirte Schwefelsäure	Schwärzt sich sofort.	Ziemlich stark widerstandsfähig.	

Die Reactionen mit Königswasser, Salzsäure und Schwefelsäure zeigen die charakteristischsten Unterschiede zwischen den drei verschiedenen Isomeren.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Die Ausführung von Elementaranalysen durch Verbrennung mit Sauerstoff von hohem Druck in der calorimetrischen Bombe[1]) empfiehlt Berthelot[2]).

[1]) Vergl. hierzu die Anregung zu dieser Methode von Eiloart (diese Zeitschrift **28**, 624); hinsichtlich des Apparates vergl. diese Zeitschrift **28**, 610.

[2]) Comptes rendus **114**, 317.

Man nimmt die Verbrennung genau wie bei der Bestimmung der Verbrennungswärme, welche man überhaupt mit der Elementaranalyse verbinden kann, mit Sauerstoff von 25 Atmosphären Druck vor. Es erfolgt momentan vollständige Oxydation, und man hat nur zuletzt die Gase durch gewogene Absorptionsapparate streichen zu lassen, um die gebildete Kohlensäure, sowie das erhaltene Wasser zur Wägung bringen zu können. Um diese Körper vollständig in die vorgelegten Apparate überzuführen, ist es zuletzt nothwendig, eine Quecksilberluftpumpe anzuwenden, um die Bombe ganz zu evacuiren. Man lässt nun trockne und kohlensäurefreie Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies etwa dreimal. Hierbei muss die Bombe etwas erwärmt werden, damit etwa condensirtes Wasser wieder verdampft. Die Bestimmung des Kohlenstoffs lässt sich in dieser Weise sehr genau ausführen, die des Wasserstoffs hat etwas grössere Schwierigkeiten, einmal weil sie die Anwendung absolut trockenen Sauerstoffs erfordert und dann auch, weil bei der Verbrennung Spuren von Salpetersäure gebildet werden, welche in die Absorptionsapparate für Wasser gelangen und als solches mitgewogen werden.

Die Methode eignet sich auch vorzüglich zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen[1]; man hat in diesem Falle nur von vornherein etwa 10 *cc* Wasser in die Bombe zu bringen. Nach der Verbrennung hat man allen Schwefel in Form von Schwefelsäure in Lösung und kann direct mit Chlorbaryum fällen. In ganz analoger Weise soll sich auch die Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen durchführen lassen.

Im Anschluss an vorstehende Arbeit macht Berthelot[2]) einige Angaben über den Einfluss, den die Art der Füllung der Bombe mit Sauerstoff bei der Bestimmung der Verbrennungswärme hat. Wir können hier nur auf dieselben verweisen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Bei der Verseifung von Fetten und Estern durch Natriumalkoholat hatten A. Kosel und K. Obermüller[3]) gefunden, dass in der Regel die Natronseife der vorhandenen Säure und der freie Alkohol des Esters gebildet werde. Beim weiteren Studium dieses Processes konnten A. Kosel

---

1) Vergl. hierzu den Vorschlag von **Berthelot, André** und **Matignon** (diese Zeitschrift **29**, 694).

2) Comptes rendus **114**, 318.

3) Diese Zeitschrift **31**, 91.

und M. Krüger[1]) als intermediäre Producte auch die Verbindung der im Fett vorhandenen Säure mit dem Alkohol des angewandten Alkoholats, das heisst den Aethyl-, respective Amylester, nachweisen.

Neuerdings hat sich nun K. Obermüller[2]) wiederum damit beschäftigt, den bei der Verseifung mit Natriumalkoholat stattfindenden Vorgang genauer zu studiren. Der Verfasser kommt zu dem Resultate, dass unter der Annahme, das vorhandene Wasser trete mit in Action, der ganze Process sich auf die einfachste Weise erklären lasse. Das Natriumalkoholat bildet zunächst mit dem fettsauren Glycerin Natriumglycerin und fettsauren Ester. Bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich das Natriumglycerin leicht in Glycerin und Natronhydrat; letzteres verseift den Ester unter Bildung von Natronseife und Alkohol.

Wenn auch in den oben citirten Abhandlungen von den Autoren angegeben wird, sie hätten mit absolutem Alkohol gearbeitet, so ist der Wassergehalt des sogenannten absoluten Alkohols doch gewöhnlich hinreichend gross, um eine Umsetzung im angedeuteten Sinne zu ermöglichen, namentlich da der absolute Alkohol beim Erwärmen, respective Stehen an der Luft, begierig Wasser anzieht. Eine Stütze für seine Ansicht konnte Obermüller darin finden, dass er einerseits die Anwesenheit von freiem Glycerin constatirte und andererseits den Nachweis führen konnte, dass unter Anwendung möglichst wasserfreier Agentien und unter besonderen Vorsichtsmaassregeln zum Zurückhalten der Feuchtigkeit der Luft der Verseifungsprocess ein unvollständiger ist. Von 4,5 *g* Fett blieben 1,3 *g* unverseift.

Zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone, insbesondere des Acetons, beschreibt H. Strache[3]) ein Verfahren, das auf folgenden Principien beruht.

Das salzsaure Phenylhydrazin zersetzt sich mit überschüssiger heisser Fehling'scher Lösung unter Freiwerden sämmtlichen Stickstoffs. Andererseits vereinigt es sich, namentlich bei Gegenwart von essigsaurem Natron, mit Aldehyden und Ketonen zu sogenannten Hydrazonen, die ihrerseits ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung sind.

Fügt man deshalb zu der Lösung eines Aldehyds oder Ketons in essigsaurem Natron überschüssiges Phenylhydrazin und behandelt das

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 91.
[2]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **16**, 152.
[3]) Monatshefte für Chemie **12**, 524.



Product in dem unten zu beschreibenden Apparat mit heisser Fehling'scher Lösung, so wird nur so viel Stickstoff in Freiheit gesetzt, als dem nicht an das Aldehyd oder Keton gebundenen Phenylhydrazin entspricht. Hieraus lässt sich leicht die Menge des Carbonylsauerstoffs, respective, wenn nur eine die Carbonylgruppe enthaltende Verbindung vorliegt, die Menge des betreffenden Aldehyds oder Ketons berechnen.

Der angewandte, aus Fig. 56 ersichtliche Apparat besteht aus einem 100 *cc* fassenden, in Fünftel-Cubikcentimeter getheilten Messrohr mit angeschmolzenem Glashahn und Trichter und einer 150—200 *cc* fassenden kugelförmigen Erweiterung am unteren Ende.

Fig. 56.

Der Apparat wird, am bequemsten durch Aufsaugen mittelst der Pumpe, mit Quecksilber bis zum Hahn gefüllt. Die Phenylhydrazinlösung, respective das Gemisch von Keton, salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron wird in den Kugeltrichter gebracht, durch Oeffnen des Hahnes eingelassen und mit heissem Wasser nachgespült. Alsdann fügt man auf ähnliche Weise 100 *cc* der zum Sieden erhitzten Fehling'schen Lösung[1]) hinzu. Die Gasentwicklung beginnt sofort unter Ausscheidung von Kupferoxydul.

Die gesammte Flüssigkeit muss in der unteren Kugel Platz finden und nach Beendigung der Reaction deutlich blau gefärbt erscheinen. Ist sie farblos oder grünlich, so ist eine neue Quantität Fehling'scher Lösung zuzusetzen.

Man verdrängt dann zur bequemeren Handhabung des Apparates das in der Kugel befindliche Quecksilber durch Zufliessenlassen von kaltem Wasser, bringt den Apparat in Wasser, worauf die specifisch schwerere Fehling'sche Lösung ausfliesst und Wasser dafür eintritt, und liest nach zwei Stunden das Stickstoffvolum ab.

---

[1]) Die Fehling'sche Lösung wird erhalten durch Mischen gleicher Volumina einer Kupfervitriollösung (70 *g* krystallisirtes Kupfersulfat im Liter) und einer alkalischen Seignettesalzlösung (350 *g* Seignettesalz und 260 *g* Aetzkali im Liter).

Versuche mit reinem salzsaurem Phenylhydrazin, dessen Reinheit durch die Chlorbestimmung constatirt war, ergab im Mittel von 7 Versuchen einen Stickstoffgehalt, der nur um 0,10 % von dem berechneten differirte.

Zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs wird die zu untersuchende Substanz (0,1—0,5 *g*) in einem 100 *cc*-Kolben mit einer genau gewogenen Menge von reinem salzsaurem Phenylhydrazin in nicht zu grossem Ueberschuss und dem $1^1/_2$ fachen Gewichte krystallisirten essigsauren Natrons versetzt; nun wird fast bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit auf 100 *cc*, mischt und bringt 50 *cc* der Lösung in dem Apparate mit heisser Fehling'scher Lösung, wie oben angegeben, zusammen.

Die Menge des Hydrazinsalzes ist womöglich so zu bemessen, dass thunlichst wenig Stickstoff entwickelt wird, da im entgegengesetzten Falle der Fehler bei der Reduction des Gasvolums zu gross werden kann.

Aus dem auf 0° und 760 *mm* reducirten Volumen V_0 berechnet sich der Gehalt an Carbonylsauerstoff wie folgt:

1 *g* reines salzsaures Phenylhydrazin entwickelt 154,63 *cc* Stickstoff (bei 0° und 760 *mm*). Daher wäre g . 154,63 *cc* das aus dem angewandten Gewichte g des Hydrazins resultirende Volum Stickstoff. Ein Atom Carbonylsauerstoff verbraucht zur Bildung eines Hydrazones ein Molecül Phenylhydrazin:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CO + H_2N.NHC_6H_5 = \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C:N.NHC_6H_5 + H_2O,$$

daher entsprechen einem Atom (15,96 Gewichtstheilen) Carbonylsauerstoff 2 Atome (28,02 Gewichtstheile) in Form von Hydrazon gebundenen und somit nicht in Gasform entwickelten Stickstoffs.

Da von 100 *cc* nur 50 *cc* verwendet wurden, beträgt die Menge dieses Stickstoffs g 154,63—2 V_0[1]) Cubikcentimeter oder dem Gewichte nach (g 154,63—2 V_0) 0,0012562 *g*. Daraus ergibt sich der procentische Gehalt an Carbonylsauerstoff zu

$$(g\ 154{,}63 - 2\,V_0)\ 0{,}0012562 \cdot \frac{15{,}96}{28{,}02} \cdot \frac{100}{s}\ \%,$$

wenn s das Gewicht der angewandten Substanz ist.

---

1) wobei V_0 das auf 0° und 760 *mm* Druck im trockenen Zustand reducirte Volumen bedeutet.

Versuche mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen ergaben recht annähernd der Berechnung entsprechende Zahlen.

Ebenso wurden bei Acetonbestimmungen mit wässerigen Lösungen dieses Körpers von bekanntem Gehalt ziemlich gute Resultate erhalten.

Es wurde genau in derselben Weise gearbeitet, wie bei der Bestimmung des Carbonylsauerstoffs. Man wendet so viel Lösung an, dass wo möglich 0,1—0,5 *g* Aceton vorhanden ist, jedenfalls aber nicht mehr als 100 *cc*.

Der procentische Gehalt an Aceton berechnet sich unter gleichen Ueberlegungen wie beim Carbonylsauerstoff zu

$$(g \,.\, 154{,}63 - 2\, V_0)\; 0{,}0012562 \,.\, \frac{57{,}87}{28{,}02} \,.\, \frac{100}{s}\, \%,$$

worin 57,87 das Moleculargewicht des Acetons bedeutet.

Diese Methode ist noch bei grosser Verdünnung brauchbar und Spuren von Aceton können sicher neben anderen Substanzen (Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure etc.) nachgewiesen werden.

A. Jolles[1]) empfiehlt diese Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Acetons im Harn.

In einer zweiten Abhandlung[2]) macht Strache auf zwei Fehlerquellen seiner Methode aufmerksam, die sich zwar in den meisten Fällen annähernd aufhoben und deshalb schwer zu entdecken waren, die aber doch als die Ursachen mancher sonst nicht zu erklärenden Differenzen erkannt wurden.

E. Fischer hat angegeben, dass Phenylhydrazin bei der Oxydation mit kalter Fehling'scher Lösung unter anderen Producten Anilin liefere. Andererseits konnte der Verfasser in Gemeinschaft mit M. Kitt[3]) den Nachweis führen, dass bei der Behandlung von Phenylhydrazin mit siedend heisser Fehling'scher Lösung unter den Zersetzungsproducten ausser Stickstoff sich noch Benzol, Phenol, wohl auch Essigsäure, Kohlensäure etc. befinden, dagegen keine stickstoffhaltigen Verbindungen auftreten. Da der oben beschriebene Apparat nur das Arbeiten mit heisser, aber nicht siedender Kupferlösung gestattete, so war nicht ausgeschlossen, dass ein Theil des Stickstoffs nicht in freier Form, sondern als Anilin abgeschieden werde.

---

1) Zeitschrift d. allgem. österreichischen Apotheker-Vereins **30**, 198

2) Monatshefte für Chemie **13**, 299.

3) Monatshefte für Chemie **13**, 316



Versuche, die auf die unten zu beschreibende Weise mit siedend heisser Fehling'scher Lösung ausgeführt wurden, ergaben in der That eine höhere Stickstoffmenge. Unter Eliminirung dieses Fehlers fielen bei Versuchen mit reinem Phenylhydrazin nunmehr die Resultate stets zu hoch aus. Dieses hatte seinen Grund in der oben erwähnten Bildung von Benzol, welches nach Beendigung des Versuchs als kleines Tröpfchen auf der Absperrflüssigkeit schwimmt. Benzol besitzt eine sehr hohe Dampfspannung und die gebildete Menge genügt meistens, um das entwickelte Stickstoffvolum mit Benzoldämpfen zu sättigen, was sich daraus ergab, dass noch etwas Benzol in die Messröhre eingeführt keine Volumvermehrung bewirkte. Berücksichtigt man nun bei der Umrechnung des abgelesenen Stickstoffvolums auf 0° und 760 *mm* neben der Tension des Wasserdampfes nicht auch die des Benzols, so muss natürlich der hohen Dampfspannung des letzteren wegen das Volum des Stickstoffs höher gefunden werden, als dem theoretisch berechneten entspricht.

Nach Regnault ist die Tension des Benzoldampfes bei

15° . . . . 60,0 *mm*
20° . . . . 76,3 «
25° . . . . 96,1 «

Aus diesen Daten berechnete der Verfasser durch Interpolation und Addition der entsprechenden Wassertension folgende Tabelle:

Temperatur °C.	Tension Benzol + Wasser *mm*	Temperatur °C.	Tension Benzol + Wasser *mm*
15	72,7	21	98,8
16	76,8	22	103,9
17	80,9	23	109,1
18	85,2	24	114,3
19	89,3	25	119,7
20	93,7		

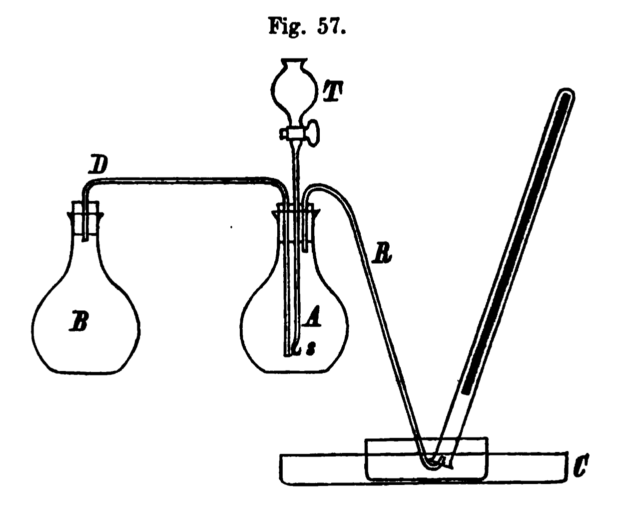
Mit Berücksichtigung der oben erwähnten Momente gestaltet sich die Ausführung der Bestimmung des Carbonylsauerstoffs in folgender Weise:

Man bedient sich des in Fig. 57 (S. 578) dargestellten Apparates und erhitzt in dem etwa 1 *l* fassenden Kolben A 200 *cc* der Fehling'schen Lösung zum Sieden. Hierauf leitet man aus dem Kolben B einen heftigen Strom von Wasserdampf ein. Derselbe dient im späteren Verlaufe der Bestimmung dazu, das durch die Abscheidung des Kupfer-

oxyduls bedingte lästige Stossen zu vermeiden. Sobald ein starker Dampfstrom aus dem Entbindungsrohre R entweicht, wird dasselbe unter Wasser gebracht. Das Kochen wird fortgesetzt, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Damit dies rasch geschehe, sollen die Röhren D und R nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesetzt sein [1]).

Nach dem Aufsetzen des Messrohres lässt man durch den Hahntrichter T, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt wurde, die zu untersuchende, mit Phenylhydrazin und essigsaurem Natron versetzte Flüssigkeit einfliessen. Das Trichterrohr

Fig. 57.



ist am untern Ende (s) ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden. War die einfliessende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Die Ausscheidung des Kupferoxyduls beginnt sofort, und bei genügend starkem Kochen ist in 2—3 Minuten aller Stickstoff in die Messröhre übergeführt. Das Messrohr wird in kaltes Wasser gebracht und um sicher zu sein, dass das Gasvolum mit Benzoldämpfen gesättigt ist, lässt man mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen

---

[1]) Eine vollständige Entfernung dieser Luft soll sich jedoch schwer erreichen lassen (s u.).

Benzol in dem Messrohr aufsteigen. Nach einigen Stunden liest man ab und reducirt das abgelesene Volum unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und der Tension des Wasser- und Benzoldampfes auf 0° und 760 *mm*.

Nach Beendigung einer jeden Bestimmung kann sofort mit der nächsten begonnen werden, wenn man ein neues Messrohr aufsetzt, ohne dass der Apparat auseinander genommen werden müsste, denn 200 *cc* Fehling'scher Lösung reichen vollkommen hin, um 150 *cc* Stickstoff frei zu machen, also bequem für 3—4 Carbonylbestimmungen.

Versuche mit reinem Phenylhydrazin ergaben, auf diese Weise ausgeführt, stets constante Resultate. Der Stickstoffgehalt wurde aber um 0,6—1 % zu hoch gefunden; 1 *g* Phenylhydrazin entwickelte statt der theoretisch berechneten 154,6 *cc* Stickstoff im Mittel 160 *cc*. Dieser Fehler ist durch die unvollkommene Verdrängung der Luft aus dem Apparate bedingt. Für die Ausführung der Bestimmung ist dieses aber von keinem Belang, da man nur nöthig hat, in die Seite 575 angegebenen Formeln statt der einem Gramm Phenylhydrazin entsprechenden 154,6 *cc* den durch den Versuch erhaltenen Werth (im Mittel 160 *cc*) einzusetzen. Man wird deshalb stets für den benutzten Apparat die einem Gramm salzsauren Phenylhydrazins entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Stickstoff durch einen blinden Versuch zu bestimmen und in die obigen Formeln einzusetzen haben. Die Menge des für die Zersetzung der Carbonylverbindung überschüssig zugesetzten Phenylhydrazins wird zweckmässig annähernd gleich der bei dem blinden Versuch angewandten sein.

Die nach dieser modificirten Methode ausgeführten Bestimmungen des Carbonylsauerstoffs fielen ziemlich befriedigend aus; auf jeden Fall wird dieses Verfahren zur Erkennung der Constitution von organischen Verbindungen gute Dienste leisten.

Für die Bestimmung des Acetons gereicht diese Verbesserung der Methode zum grossen Vortheil; die Resultate sind gut übereinstimmende und äusserst befriedigende.

Kurz zusammengefasst sind die Operationen der Acetonbestimmung folgende:

1. Abwägen des salzsauren Phenylhydrazins (Gewicht *g*); Zusatz der etwa 1,5fachen Menge essigsauren Natrons, Lösen in warmem Wasser.

2. Zufliessenlassen einer gemessenen Menge s *cc* der zu untersuchenden Acetonlösung.

3. Viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade.

4. Abkühlen, Verdünnen auf 100 *cc*, Abpipettiren von 50 *cc*, Einbringen in den Hahntrichter.

5. Einfliessenlassen in die siedende Fehling'sche Lösung, Auffangen des Stickstoffs.

6. Einführen einiger Tropfen Benzol in das Messrohr — nach einigem Stehen Ablesung (V, t, B).

Der Acetongehalt A in Grammen ergibt sich aus der Formel

$$A = (g \,.\, 160\,[1]) - 2V_0) \,.\, 0{,}0012562 \cdot \frac{57{,}87}{28{,}02}.$$

Um sehr verdünnte Acetonlösungen zu analysiren, treibt man aus einer grösseren Menge der Lösung das Aceton durch Kochen unter gleichzeitigem Durchsaugen eines Luftstromes aus, fängt dasselbe in einer Lösung von essigsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin auf und bringt das Destillat in dem Zersetzungsapparat mit Fehling'scher Lösung zusammen.

Nach Ansicht des Verfassers wird diese Art der Acetonbestimmung überall anwendbar sein, wo keine andern Ketone oder Aldehyde und keine oxydirend auf das Phenylhydrazin einwirkenden Substanzen vorhanden sind.

Namentlich hat diese Methode vor allen auf der Jodoformbildung beruhenden Verfahren den Vorzug, dass sie auch bei Gegenwart von Aethylalkohol leicht ausführbar ist. Der Verfasser ist mit Versuchen über die Bestimmung des Acetons neben Aldehyd beschäftigt.

Die Bestimmung des Gehaltes wässriger Essigsäurelösungen durch Ermittelung des specifischen Gewichtes bietet bekanntlich insofern eine gewisse Schwierigkeit, als die Dichte solcher Lösungen mit steigender Concentration nur bis zu 80 % zunimmt, oberhalb dieser Concentration aber wieder sinkt, so dass (nach Oudemann's Tabelle bei 15 ° C.) zwischen 1,0553 und 1,0748 jedem specifischen Gewichte zwei Concentrationen, eine zwischen 43 und 80 % und eine zwischen 80 und 100 % entspricht.[2])

---

[1]) Statt des Mittelwerthes 160 ist der durch blinden Versuch für den Apparat geltende Werth der aus 1 *g* salzsaurem Phenylhydrazin entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff einzusetzen.

[2]) Vergl. die Tabellen diese Zeitschrift **5**, 452; **8**, 268 und 295; sowie **27**, 304 und 319.



E. Nickel[1]) weist darauf hin, dass sich die daraus entstehende Unsicherheit leicht beseitigen lässt, indem man, nachdem das specifische Gewicht bestimmt worden ist, mit Wasser verdünnt[2]) und das specifische Gewicht wieder ermittelt; steigt dabei die Dichte, so ist der höhere, sinkt sie, so ist der niedere der beiden möglichen Werthe als der richtige zu bezeichnen.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche

Von

W. Lenz.

Die Bestimmung des Säuregehaltes der Milch ist von praktischer Wichtigkeit. In manchen grossen Milchgeschäften[3]) verfährt man empirisch, indem man die Milch in bestimmten Verhältnissen mit Weingeist versetzt und beobachtet, ob hierbei der Säuregehalt bereits Gerinnung bewirkt, oder nicht. In neuester Zeit hat H. C. Plaut[4]) über die Beurtheilung der Milch nach dem Verfahren der Säure-Titrirung gearbeitet und gefunden, dass zur Feststellung des Säuregehaltes sich am besten eine Modification des ursprünglich von Soxhlet angegebenen Titrirverfahrens eignet. Nach demselben werden 50 *cc* Milch mit Viertel-Normal-Barytlösung[5]) unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator in bekannter Weise titrirt.

Soxhlet fand, dass, bevor sich in der Milch eine Vermehrung der von Anfang an vorhandenen Säure nachweisen lässt, ein gewisser Zeitraum verstreicht, in welchem lediglich eine Vermehrung der Säurekeime

---

[1]) Chemiker-Zeitung **15**, 1793.

[2]) Die Menge des Wassers ist zweckmässig so zu wählen, dass für den Fall die höhere der beiden möglichen Concentrationen vorliegt, nach dem Verdünnen eine etwas mehr als 80procentige Essigsäure erhalten wird. W. F. u. P. D.

[3]) z. B. Bolle-Berlin.

[4]) Archiv f. Hygiene **13**, 133; Centralbl. f. allg. Gesundheitspflege **11**, 282.

[5]) Soxhlet wandte Natronlösung an.

stattfindet. Diesen Zeitraum, dessen Dauer von der Temperatur und Beschaffenheit der Milch abhängt, nennt Soxhlet Incubationsstadium.[1]) Nach dem Verstreichen desselben geht der Säuerungsprocess der Milch rasch vorwärts, und zwar um so rascher, je mehr die Milch dem Beginne der freiwilligen Gährung sich nähert. Verfasser verlangt nun vom hygienisch-chemischen Standpunkte, speciell für Kindermilch, dass dieselbe nicht im letzten Drittel der Incubationsperiode zur Verwendung gelangen dürfe. Ob dies der Fall ist, erkennt man daran, dass die Milch nach dreistündigem Verweilen im Brütofen bei 37° C. noch keine Zunahme ihres Säuregehaltes zeigt, wenn sie sich nicht bereits im letzten Drittel der Incubationsperiode befindet. Ob frische Milch vorliegt oder nicht, soll sich auch aus der Menge der beim Kochen dem Untersuchungsobject entweichenden Kohlensäure ermitteln lassen, doch macht Verfasser hierüber keine ziffermässigen Angaben.

Zur Untersuchung von Essig macht S. A. Vasey[2]) darauf aufmerksam, dass der Geruch nach Essigsäure leicht Veranlassung wird, einen geringen Gehalt an Theerölen zu übersehen. Zum Nachweis letzterer benutzte der Verfasser das Verhalten des Essigdestillates gegen Bromwasser. Bei Gegenwart von Theerölen erhält man einen Niederschlag von Tribromkresolen.

Die Erkennung von Bombay-Macis[3]) mit Hülfe des Mikroskopes gründete sich bisher auf den Nachweis von Secret-Zellen mit leuchtend gelbrothem Inhalt[4]). Nach Th. Waage[5]) ist dieser Nachweis sicher bei der gewöhnlichen dunklen Macis. Ebenso lassen die Reactionen von Böhm und Hefelmann[6]) bei dieser Sorte zutreffende und hinreichende Ergebnisse gewinnen, obwohl Waage auch bei dem alkoholischen Auszuge reiner Banda-Macis durch Bleiessig einen gelben bis gelbrothen (nicht milchig weissen) Niederschlag beobachtet haben will,

---

[1]) Dasselbe dauert bei kuhwarmer Milch durchschnittlich 3—8 Stunden, bei 10° C. dagegen 52—75 Stunden; reinlich gemolkene Milch soll sich viermal so lange im Incubationsstadium und doppelt so lange bis zur Gerinnung halten, als stallüblich gewonnene.

[2]) Chem. News **61**, 254.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 652.

[4]) Uebrigens enthält auch echte dunkle Banda-Macis vereinzelte Zellen mit gelbrothem bis braunrothem oder auch intensiv rothem Inhalt.

[5]) Pharm. Centralhalle **33**, 372.

[6]) Diese Zeitschrift **30**, 378.

der sich jedoch immer noch ausreichend von dem Niederschlage unterschied, welchen eine mit 5 % Bombay-Macis versetzte Waare gab. Waage macht nun auf eine Bombay-Macis von wesentlich hellerer, fettig gelber Farbe aufmerksam, deren Secret-Zellen zumeist einen citronengelben Inhalt zeigen, nur wenige Secretzellen erscheinen gelbroth; manche Querschnitte der Macis sind ganz frei von rothen Zellen. Die abweichend gestaltete Zellparthie der Oberhaut ist im Pulver — um dessen Identificirung es sich in den meisten Fällen handelt — nicht immer leicht nachweisbar, da sich die Fetzen derselben auf dem Objectträger meist in der Flächenansicht einstellen. Der chemische Nachweis nach Böhm und Hefelmann lässt im Stich. [1]) Am sichersten dürfte noch der mikroskopische Nachweis von Bombay-Macis in officineller durch eine Prüfung mit Kaliumchromat gestützt werden. Der alkoholische Auszug reiner Banda-Macis wird nämlich durch Zusatz von wenig Kaliumchromat-Lösung in seiner Färbung kaum verändert, erst nach einiger Zeit tritt dunklere Färbung ein, während der gebildete Niederschlag gelb bleibt. Bei Gegenwart von Bombay-Macis — auch der hellen — in dem Untersuchungsobjecte färbt sich dagegen der alkoholische Auszug nach dem Versetzen mit Kaliumchromat je nach dem Gehalte an Bombay-Macis mehr oder minder blutroth, und der anfangs gelbe Niederschlag wird alsbald roth, wobei die Flüssigkeit eine tief rothbraune Färbung annimmt.

Im Anschluss hieran möchte ich auf die Mittheilungen von O. Warburg [2]) »über die nutzbaren Muskatnüsse« aufmerksam machen. Dem Verfasser ist es gelungen, die Abstammung der (gewöhnlichen, dunklen) Bombay-Macis von Myristica malabarica Lam. mit Sicherheit nachzuweisen. Nach ihm färbt sich der Arillus dieser Pflanze beim Betupfen mit Schwefelsäure grünlich [3]), was bei echter Macis nicht der Fall ist.

Einen Gang zur Untersuchung von Handels-Sprit hat Ed. Mohler [4]) zum Gebrauch im chemischen Laboratorium der Stadt Paris ausgearbeitet.

[1]) Diese Wahrnehmung ist von Thoms (Berichte der Pharm. Gesellsch. **2**, 229) bestätigt.

[2]) Berichte der Pharm. Gesellschaft **2**, 211.

[3]) Waage (l. c.) sagt: „Die Angabe Warburg's, dass Bombay-Macis mit Salzsäure eine grünliche Färbung geben soll, ist, wie es scheint, nicht zutreffend.“

[4]) Annales de Chimie et de Physique (6. série) **23**, 121.

Ein solcher Gang hat zu berücksichtigen: Säuren, Aether, Aldehyde, Furfurol, homologe Alkohole und stickstoffhaltige Verbindungen (Ammoniaksalze, Amide, Pyridinbasen und Alkaloide). Die Gesammtmenge dieser Verunreinigungen übersteigt selten 0,1 %, beträgt meist nur 0,001 % und manchmal für Furfurol und die stickstoffhaltigen Bestandtheile nur 0,0001 %. Der im Folgenden beschriebene Gang erlaubt die Bestimmung bei Verarbeitung einer Probe von 500 *cc* des Untersuchungsobjectes.

Letzteres wird stets auf einen Gehalt von 50 Volumprocenten Alkohol gestellt, was bei verkäuflichen Branntweinen, welche feste Bestandtheile gelöst enthalten, nach vorhergehender Destillation zu geschehen hat. Zu letzterem Zwecke werden ungefähr 300 *cc* der betreffenden Probe bis auf etwa 10 *cc*, besser bis zur Trockne, im Salzbade destillirt. Die destillirende Flüssigkeit wird mit Hülfe einer ausgezogenen Röhre aufgefangen, deren Spitze in etwas reinen 50procentigen Alkohol eintaucht, welcher sich in der zum Auffangen des Destillates bestimmten Vorlage befindet. Hierdurch soll einem etwaigen Verlust an Aldehyden — welche durch den vorgeschlagenen Alkohol kräftig zurückgehalten werden — vorgebeugt werden. Das Destillat bringt man dann auf eine Stärke von 50 Volumprocenten; es dient zur Bestimmung der Ester, der Aldehyde, des Furfurols und der homologen Alkohole. Extract, Säure und stickstoffhaltige Bestandtheile werden in einem nicht destillirten Antheil der Probe bestimmt.

Zur Ausführung der einzelnen Bestimmungen verfährt man nun folgendermaassen:

Die Ester ermittelt man durch einstündiges Kochen von 100 *cc* Destillat mit 20 *cc* Zehntel-Normal-Kalilauge unter Anwendung des Rückflusskühlers. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit titrirt man mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure und Zehntel-Alkali zurück und findet so diejenige Menge Alkali, welche zur Zerlegung der Ester und zur Sättigung der freien Säure[1]) des Destillates erforderlich war. Letztere ermittelt man in einem besonderen Versuche für sich, bringt entsprechend in Abzug und erhält so die den Estern entsprechende Menge Alkali. Verfasser rechnet letztere auf Aethyl-Acetat um.

---

[1]) Die zur Oxydation der Aldehyde unter der für Gegenwart der letzteren charakteristischen Gelbfärbung der Reactionsflüssigkeit verbrauchte Menge Alkali ist meist so klein, dass sie vernachlässigt werden kann.



Die Aldehyde werden colorimetrisch mit Hülfe von Rosanilinbisulfit [1]) bestimmt. Zum Vergleich dient eine Lösung von 50 *mg* Aethylaldehyd in 1 *l* reinem 50procentigem Alkohol. Diese Lösung gibt mit dem Reagens eine mittlere Färbung, welche im Colorimeter von Dubosq leicht bei 2 *cm* hoher Schicht beobachtet werden kann.

Zur Ausführung einer Bestimmung mischt man nun in je einem Reagensglase 10 *cc* der Vergleichsflüssigkeit einerseits, 10 *cc* des auf 50 Volumprocente gebrachten Untersuchungsobjectes andererseits mit 4 *cc* Rosanilinbisulfit und vergleicht nach 20—30 Minuten die Intensität der in den beiden Mischungen entstandenen Färbungen mit Hülfe des Colorimeters von Duboscq, wobei die Lösung von bekanntem Gehalt in einer Dicke von 20 *mm* beobachtet werden soll. Aus dem Vergleich ergibt sich, um wie viel das Untersuchungsobject verdünnt werden muss, wenn es gleiche Stärke haben soll, wie die Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalt. Man führt diese Verdünnung aus, vergleicht den Gehalt der verdünnten Flüssigkeit mit demjenigen der Vergleichsflüssigkeit nochmals [2]) colorimetrisch und schliesst aus den Ergebnissen dieses zweiten Versuches auf den Gehalt des Untersuchungsobjectes an Aldehyden. Ist letzterer geringer als 50 *mg* im Liter, so muss man die Vergleichsflüssigkeit entsprechend verdünnen. Diese Verdünnung muss stets mit Alkohol von 50 Volumprocenten geschehen, welcher vollständig frei von Aldehyden ist. [3])

Die Bestimmung des Furfurols geschieht ebenfalls colorimetrisch, ist jedoch einfacher als diejenige der Aldehyde, weil die Intensität der entstehenden Färbung dem Gehalte an Furfurol proportional ist. Zum Vergleiche dient eine Lösung von 1 Theil Furfurol in 500000 Theilen 50procentigem reinem Weingeist. Das Untersuchungsobject soll

---

[1]) 30 *cc* einer 0,1procentigen Lösung von Rosanilin werden mit 20 *cc* einer Lösung des Natriumbisulfits von 34° B., 200 *cc* Wasser und 3 *cc* Schwefelsäure von 66° B. gemischt. Die Mischung muss vollständig farblos sein.

[2]) weil die Intensität der Färbung bei den Aldehyden der Verdünnung nicht ganz proportional ist.

[3]) Man erhält Alkohol, welcher vollständig frei von Aldehyden, Furfurol und Basen ist, wenn man ein Liter absoluten Alkohol mit 10 *cc* Anilin und 10 *cc* Phosphorsäure von 45° B. eine Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und dann destillirt. Der so erhaltene Alkohol gibt mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt keine Färbung mit Rosanilinbisulfit, während schon 1 *mg* Aldehyd im Liter zur Erzeugung einer leichten Färbung hinreicht.

auf ungefähr denselben Gehalt verdünnt werden. Zur Ausführung einer Prüfung fügt man zu je 10 *cc* Flüssigkeit 10 Tropfen Anilin, darauf 2 *cc* Essigsäure und vergleicht die entstehenden Färbungen nach 20—30 Minuten langer Digestion. Die Furfurollösung hält sich gut; die Methode erlaubt noch die Bestimmung von ungefähr 0,1 *mg* Furfurol im Liter Alkohol.

Die homologen Alkohole werden colorimetrisch[1]) mit Schwefelsäure bestimmt, nachdem man aus dem Untersuchungsobject Aldehyde, Furfurol und Basen mit Anilinphosphat beseitigt hat. Zu diesem Zwecke werden 100 *cc* des für diese Bestimmung reservirten Destillates mit 1 *cc* Anilin und 1 *cc* Phosphorsäure von 45° B. am Rückflusskühler eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und alsdann der Alkohol im Salzbade bis zur Trockne abdestillirt. Das so von Aldehyden, Furfurol und Basen befreite Destillat dient zur Bestimmung der homologen Alkohole. Die letztere führt man aus, indem man zu gleicher Zeit 10 *cc* Vergleichsflüssigkeit[2]), sowie 10 *cc* Untersuchungsobject je mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von 66° B. so rasch als möglich bis zum Beginn des Kochens erhitzt und erst nach vollständigem Erkalten die Färbungen der beiden Flüssigkeiten vergleicht. Die beiden Flüssigkeiten müssen genau denselben Alkoholgehalt haben, wie überhaupt unter genau gleichen Bedingungen gearbeitet werden muss, um gleichmässige Ergebnisse zu erzielen, auch ist die Methode nicht so empfindlich, wie die vorbeschriebenen; bei einem Gehalt unter 0,05 *g* Isobutylalkohol im Liter erhält man keine Färbungen mehr. Man kann jedoch die Empfindlichkeit erhöhen, indem man mit 90procentigem Alkohol arbeitet. In diesem Falle lässt sich noch 0,01 *g* Isobutylalkohol im Liter bestimmen.

Zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Alkohols, welche sich durch die Lebensthätigkeit der Hefe, besonders während der — schon bei 40° eintretenden — Involutionsperiode bilden, und deshalb namentlich bei Branntweinen vorkommen, deren Gährung

---

1) Auch hier wächst, wie bei der Bestimmung der Aldehyde, die Intensität der Färbung nicht genau mit der Concentration, so dass auch bei Ausführung dieser colorimetrischen Bestimmung so gearbeitet werden muss, dass Untersuchungs- und Vergleichsobject schliesslich auf gleichen oder fast gleichen Gehalt beziehungsweise gleiche Färbung gebracht werden.

2) welche 0,25 *g* Isobutylalkohol im Liter 50procentigen reinen Weingeists enthält.



nicht überwacht wird, benutzt Verfasser ein Verfahren, welches demjenigen der in England üblichen Trinkwasseruntersuchung nachgebildet ist.

100 *cc* des keiner vorherigen Destillation unterworfen gewesenen Untersuchungsobjectes werden mit 2 *cc* Phosphorsäure [1]) von 45° B. bis zur Verjagung des Alkohols erhitzt. Gleichzeitig erhitzt man in einem 2 *l* haltenden, zunächst mit Rückflusskühler versehenen Kolben 1 *l* destillirtes Wasser mit 10 *g* Natriumcarbonat [2]) bis das destillirende Wasser keine Reaction mit Nessler's Reagens mehr gibt. Alsdann bringt man in diesen Ballon die phosphorsaure Lösung der Basen und destillirt bis etwas von dem Destillat sich mit Nessler's Reagens nicht mehr färbt, was im Allgemeinen der Fall sein wird, nachdem man 250 *cc* Destillat — bei geringen Ammoniakmengen weniger — gesammelt haben wird. Der Ammoniakgehalt des Destillates wird in bekannter Weise colorimetrisch mit Nessler's Reagens bestimmt; zum Vergleich dient eine Salmiaklösung, welche 0,01 *g* Ammoniak im Liter enthält.

Bei Rum und Cognac, welche oft zuckerhaltig sind, können sich durch die Einwirkung des Alkalis allerlei Zersetzungsproducte bilden. Das wässrige Destillat besitzt dann einen eigenthümlichen Geruch und färbt sich durch Nessler's Reagens gelb. Diese Färbung ist nicht zu verwechseln mit derjenigen des Ammoniaks, weil letztere sofort eintritt, klar gelbbraun ist und nach einigen Secunden ihre grösste Intensität erreicht hat, während die durch die flüchtigen Producte bewirkte Färbung erst nach Verlauf einer halben Minute eintritt und trübe citronengelb erscheint. Die colorimetrische Bestimmung ist daher innerhalb der ersten halben Minute nach Zufügung des Nessler'schen Reagens auszuführen, überhaupt nur eine innerhalb dieser Zeit erscheinende Gelbfärbung auf Ammoniak zu beziehen.

Sobald das Ammoniak aus der alkalischen Lösung vollständig abdestillirt ist, fügt man dem im Kolben befindlichen, von Ammoniak befreiten Destillationsrückstande 50 *cc* einer 8 *g* Kaliumpermanganat im Liter enthaltenden Lösung und 200 *g* Kali [3]) zu. Man destillirt nun

---

[1]) welche ammoniakfrei sein muss. Eventuell kann man den Ammoniakgehalt bestimmen und entsprechend in Rechnung setzen.

[2]) welches zur Entfernung jeder Spur Ammoniak sorgfältig ausgeglüht sein muss.

[3]) potasse; zu berücksichtigen ist, dass die durch diese sehr grosse Menge Aetzkali entstehende concentrirte Kalilösung auf schwache Glasgefässe zerstörend einwirken kann. W. L.

bis das Destillat, wie früher, sich ammoniakfrei erweist; es wird das der Fall sein, wenn etwa 100—200 *cc* Destillat gesammelt sind. Den Ammoniakgehalt des letzteren bestimmt man dann colorimetrisch wie oben angegeben. Man muss Sorge tragen, dass das Permanganat stets im Ueberschuss vorhanden ist. Sollte dies bei manchen extractreichen Branntweinen nicht der Fall sein, so muss dem Kolbeninhalt der erforderliche Ueberschuss noch zugefügt werden.

Der Gesammtgehalt an freier Säure wird als Essigsäure ausgedrückt; man bestimmt denselben mit Zehntel-Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator.

Der Extractgehalt wird durch siebenstündiges Trocknen des Verdunstungsrückstandes von 50 *cc* der Probe im Gay-Lussac'schen Trockenofen bestimmt.

Nach Mohler erlaubt die Methode die Bestimmung von je einem Theil Säuren oder Aether in 200000 Theilen Untersuchungsobject. Ein Theil homologer Alkohole lässt sich in 2000 Theilen — wenn man mit 90procentigem Alkohol operirt in 100000 Theilen — Untersuchungsobject bestimmen, während die Aldehyde in 1000000, Furfurol, Ammoniak (Salze und Amide), sowie das aus Alkaloiden und Pyridinbasen gebildete Ammoniak noch in 10000000 Theilen Untersuchungsobject bestimmbar sein sollen.

Bezüglich der vom Verfasser mit Hülfe dieser Methode für verschiedene Spirituosen des Handels ermittelten Zahlen kann hier nur auf das Original Bezug genommen werden.

Untersuchungen von Safran und Safransurrogaten sind von E. Vinassa[1]) ausgeführt und in umfassender Arbeit zusammengestellt worden. Die praktischen Ergebnisse derselben sind folgende:

Bei jeder Safranuntersuchung hat man 1) die mikroskopische und mikrochemische, 2) die chemische und 3) die physikalische Untersuchung auszuführen. Hierbei ist Folgendes zu beachten:

1. Die mikroskopische Prüfung. Ein zur Untersuchung gelangendes Safranpulver soll stets unter Paraffinöl untersucht werden; in gutem Safran sind die einzelnen Partikelchen gleichmässig gefärbt. Zeigen sich dagegen viele weisse oder gelbliche Fragmente, welche das Aussehen des Safrans besitzen, so lässt dies den Schluss auf Vermischung mit sogenannter Feminelle oder ausgezogenem Safran zu.

---

1) Arch. d. Pharm. **231**, 353.

Eine weitere Probe wird unter concentrirter Schwefelsäure unter der Stativlupe geprüft. Die Partikelchen von reinem Safran erzeugen nur blaue Strömchen, die allmählich in schmutzig violett übergehen, während die meisten Verfälschungsmittel gewöhnlich charakteristische violette oder kirschrothe Strömchen zeigen.

Eine dritte Probe endlich wird mit einer concentrirten Lösung von Chloralhydrat aufgehellt, nach mehreren Stunden mit Wasser ausgezogen, filtrirt und bei stärkerer Vergrösserung untersucht. Bereits auf dem Filter erkennt man leicht die gröberen Fälschungen mit Sandel- oder Campecheholz oder solche mit Safflor. Namentlich sehe man bei der mikroskopischen Untersuchung auf die Pollenkörner, welche meist charakteristischer sind als die Blüthentheile, da es zum Beispiel Safrane gibt, welche den Farbstoff in den dünnen Gefässen so zäh zurückhalten, dass der Ungeübte dieselben für Harzgänge des Safflors halten könnte. Ebenso sind bei Calendula die dreiknopfigen Pollenkörner charakteristischer und sicherer zu finden als die Oeltröpfchen. Bei anderen Verfälschungsmitteln wiederum sind Haare, Krystalle etc. sehr charakteristisch, so dass keine Verwechselung stattfinden kann.

2. Die chemische Untersuchung. Bei derselben sind stets vorzunehmen die Bestimmung des Wassergehaltes und der Asche.

Es kommt häufig vor, dass der ganze Safran im feuchten Keller gehalten wird, damit die hygroskopischen Narben möglichst viel Feuchtigkeit anziehen, so dass auf diese Weise das Gewicht vermehrt wird. Ein Wassergehalt von 15—16 % ist als höchster zulässiger anzusehen.

Die durch sorgfältiges Veraschen des Safrans erhaltene Asche soll in maximo 8 % desselben betragen; beim Ueberschreiten dieser Zahl ist auf Sand, Gyps und Baryt zu prüfen. Bei dem langsamen Veraschen zeigt sich ebenfalls ein charakteristisches Verhalten des Safrans. Derselbe entwickelt einen an Safranaroma erinnernden, gelben Rauch, während bei Zusatz von Zucker ein eigenthümlich stechender Geruch auftritt. Der Aschengehalt sollte stets auf lufttrockene Substanz und auf das constante Gewicht angegeben werden.

Betreffs der colorimetrischen Bestimmung des Handelswerthes des Safrans mittelst 10procentiger Kaliumbichromatlösung ist zu bemerken, dass 50 *cc* Wasser, um die Färbung einer aus Safran bereiteten Lösung (1 : 1000) anzunehmen, etwa 5—6 *cc* der Bichromatlösung bedürfen sollen. Diese Zahl ist jedoch nur eine relative, da je nach Boden, Klima und

Jahrgang auch die Menge des in den Narben aufgespeicherten Polychroits variiren wird. Bei Beurtheilung des Safrans nach dem Farbstoffgehalt muss daher sehr vorsichtig vorgegangen werden. Die Lösung von 1:1000 ist auf Trockengewicht des Safrans bezogen, nicht auf lufttrockenes Material.

3. Physikalische Bestimmungen. Wird Safran auf Wasser, welches sich in einem flachen Teller befindet, gestreut, so nimmt dasselbe eine intensiv gelbe Farbe an, indem sich die einzelnen Partikelchen entfärben. Ist der Safran verfälscht, zum Beispiel mit Sandelholz, Campecheholz oder Safflor, so zeigen sich hierbei zahlreiche schwarze oder rothe Punkte. Es ist dies eine gute qualitative Vorprüfung. Als eine physikalische Probe, welche bei der Untersuchung des Safrans von grossem Werthe ist, muss die Capillaranalyse nach Goppelsroeder angesehen werden. Durch dieselbe lassen sich sowohl die meisten vegetabilischen Substanzen als namentlich auch fast alle Anilinfarben leicht nachweisen. Die hierzu anzuwendende Lösung des Safranfarbstoffes ist wiederum der Einfachheit halber zu 1:1000 angenommen worden, und liess man die 30 *cm* langen und 3 *cm* breiten Streifen von bestem Filtrirpapier 3 Stunden lang in der Lösung hängen, trocknete dann rasch und maass die entstandenen Zonen. Reiner Safran bildet 4 Zonen, zu unterst eine dunkel orangefarbene, dann eine diffus orange und eine längere absolut farblose, welche in eine scharf abgegrenzte, schwach gelbliche Zone übergeht. Diese Zonen sind sehr charakteristisch und finden sich bei keinem vegetabilischen Verfälschungsmittel, auch bei keiner Anilinfarbe wieder.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Bestimmung des Kreatinins im Harn glauben Gautrelet und Vieillard[1]) durch 3 einzelne Stickstoffbestimmungen gelangen zu können, wovon eine im ursprünglichen Harn, eine zweite in demselben nach Ausfällen mit basischem Bleiacetat, eine dritte nach Ausfällen mit

---

[1]) Société de médecine pratique. Séance du 6. Décembre 1888 etc. bei Moitessier.

Bleiessig und mit Chlorzink auszuführen wäre. Die mit Hypobromit erhaltenen Zahlen sollen den Gesammtstickstoff, dann diesen weniger Harnsäure, endlich den Gesammtstickstoff weniger Harnsäure und Kreatinin ergeben. J. Moitessier[1]) zeigt nun, dass einmal bei der geringen Menge Harnsäure und Kreatinin die entwickelte Gasmenge zu klein ausfällt, dass ferner weder die Ausfällung mit Bleiessig noch auch jene mit Chlorzink in der angegebenen Richtung verwendbar ist.

Eine Methode zur Bestimmung des Volumens der körperlichen Elemente des Blutes haben M. und L. Bleibtreu[2]) auf Pflüger's Anregung ausgearbeitet. Vermischt man defibrinirtes Blut in verschiedenen Verhältnissen mit physiologischer Kochsalzlösung und lässt die Blutkörperchen sich absetzen, so kann aus dem Stickstoffgehalt oder dem specifischen Gewicht der überstehenden, klaren Flüssigkeit das Volumverhältniss von körperlichen Elementen und Serum ermittelt werden. Das Princip des ersteren Verfahrens ist folgendes. Bezeichnet b_1 die zu der Mischung verwendete Blutmenge, s_1 das zugesetzte Volum Kochsalzlösung, x den echten Bruch, mit welchem man das Blutvolum b_1 multipliciren muss, um das darin enthaltene Flüssigkeitsvolum zu erhalten, so beträgt die Gesammtmenge der Mischung $b_1x + s_1$. Verwendet man ein bestimmtes Volum dieser Kochsalz-Serum-Mischung zur Analyse z. B. 5 *cc*, so sind darin $5\,\frac{b_1x}{b_1x + s_1}$ *cc* Serum enthalten, aus deren nach Kjeldahl sorgfältig bestimmtem Stickstoffgehalt sich durch Multiplication mit 6,25 der Gehalt an »Eiweiss« e_1 ergibt. In einem Versuch mit anders gewählter Verdünnung findet man in gleicher Weise für 5 *cc* der Mischung $= 5\,\frac{b_2x}{b_2x + s_2}$ *cc* Serum einen Eiweissgehalt e_2.

Hieraus folgt, dass in 5 *cc* ursprünglichen Serums $e_1\,\frac{b_1x + s_1}{b_1x}$ beziehentlich $e_2\,\frac{b_2x + s_2}{b_2x}$ *g* Eiweiss enthalten sind, woraus für x die Gleichung folgt:

$$x\,(e_1 - e_2) = e_2\,\frac{s_2}{b_2} - e_1\,\frac{s_1}{b_1}.$$

Die Berechnung wird sehr vereinfacht, wenn die Mischungen nach einfachem Verhältniss erfolgen. Die Verfasser messen 0,6 procentige Koch-

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 6, 907.

[2]) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie 51, 151.

salzlösung und Blut getrennt in Messkolben, und zwar im Verhältniss von 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 3:4, oder 1:1,5 ab, giessen beide Flüssigkeiten in ein Becherglas und spülen mit dem Gemenge wiederholt die Messkölbchen aus. Die gleichmäfsig gemengte Flüssigkeit wird endlich in ein Kölbchen mit langem, nicht zu engem Hals gefüllt, wo sich im Hals das Absetzen rasch vollzieht. Das Abheben der Proben geschieht mit Pipetten.

Das Verfahren erfordert zum mindesten zwei Stickstoffbestimmungen. Grössere Sicherheit bietet die Untersuchung dreier verschiedener Mischungen, da sie eine doppelte Controle der Fehlergrösse gewährt.

Statt einer Probe verdünnten Blutes kann auch unverdünntes Serum genommen werden, für welchen Fall die obige Formel die einfachere Gestalt $(e_0 - e_1)\,x = e_1 \frac{s_1}{b_1}$ annimmt.

Die mitgetheilten, vorzugsweise an Pferdeblut ausgeführten Bestimmungen weisen, so weit sie sich unter einander controliren, eine genügende Uebereinstimmung aus. Die Differenzen betragen zumeist unter 2 %. Da dies trotz sehr verschiedenen Verdünnungsgrades der Fall ist, so muss angenommen werden, dass die Kochsalzlösung das Volumen der Blutkörperchen nicht merklich ändert. Bittersalzlösung jedoch bewirkt Schrumpfung der Blutkörperchen, weshalb auch die Versuche der Verfasser scheiterten, durch Verwendung dieses gerinnungshemmenden Salzes zu einer auf nicht defibrinirtes Blut anwendbaren Methode zu gelangen.

Die in's Auge gefasste Volumbestimmung lässt sich auch mit Hülfe zweier pyknometrischer Bestimmungen ausführen.

Werden s *cc* Kochsalzlösung mit b *cc* defibrinirten Blutes gemischt und wird das specifische Gewicht der Mischung nach Absetzen der Blutkörperchen gleich δ ermittelt, ist ferner δ_0 das specifische Gewicht des Serums und k jenes der Kochsalzlösung, so zeigt eine einfache Ueberlegung, dass $x = \frac{s}{b} \cdot \frac{\delta - k}{\delta_0 - \delta}$.

Das Verfahren gibt, wie aus den mitgetheilten Analysen hervorgeht, dieselben Werthe wie das Vorbeschriebene.

Für das Pferdeblut konnten M. und L. Bleibtreu noch weitere Vereinfachungen in Vorschlag bringen, welche von der Thatsache ausgehen, dass hier die Substanz der Blutkörperchen einen annähernd constanten Stickstoffgehalt und annähernd gleiches specifisches Gewicht besitzen. In diesem Fall nämlich ist die Differenz, welche sich ergibt,

wenn man den Eiweissprocentgehalt des Serums von jenem des defibrinirten Blutes abzieht, dem Volumen der Blutkörperchen annähernd proportional. Bezeichnet E den Eiweissgehalt des Gesammtbluts in Procenten, e jenen des Serums, so ist das Volum der Blutkörperchen $v = (E - e) C$ worin C eine Constante ist, die sich für Pferdeblut im Mittel zu 2,55 herausstellt. Die auf diesem Wege gefundenen Zahlen stehen den auf obigem Wege erhaltenen sehr nahe.

Das Spectrum des Methämoglobins zeigt, wie P. Dittrich[1]) in Uebereinstimmung mit Araki[2]) findet, nur zwei Absorptionsstreifen. Eine Lösung der reinen Krystalle lässt bei Betrachtung in 1 *cm* dicker Schicht die rothen Strahlen selbst in einer Concentration von 3 % bis zu einer Wellenlänge von etwa 660 durch. Dann beginnt die dem allgemein anerkannten Methämoglobinstreifen entsprechende Verdunkelung, deren Mitte auf $\lambda = 632$ fällt. Von da ab nimmt die Absorption bis etwa 606 ab, bleibt dann bis D annähernd constant, um von da ab staffelförmig weiter zuzunehmen. Die nächste Verdunkelungsstufe, die etwa bei 579 ihren Wendepunkt (oder ein geringes Maximum) hat, entspricht dem Absorptionsstreifen II der Autoren. Eine weitere Verdunkelungsstufe, bei etwa 540, tritt nicht als Streifen, sondern nur als Beginn einer stärkeren diffusen Absorption hervor, welche gleichmässig zunehmend den Rest des Spectrums einnimmt.

Die Streifen III und IV früherer Untersucher vermochte Dittrich in völlig von Oxyhämoglobin freien Lösungen nie zu finden. Die mit dem Spectrophotometer gemessene Absorption ergab sich rechts von I durchweg als bedeutend.

Erst bei Lösungen unter 2 % war die Aufhellung rechts von I wahrnehmbar. Der Streifen I blieb dann bis zu einer Concentration von 0,22 % sichtbar. Bei 0,11 % war er nicht mehr erkennbar. Der Streifen II tauchte bei etwa 2 % auf, war bei 0,894 % nur noch angedeutet, bei 0,447 % nicht mehr erkennbar.

Ueber den Nachweis von Kohlenoxyd im Blut. Kohlenoxydblut wird nach H. Bertin-Sans und J. Moitessier[3]) durch Ferridcyankalium unter Freiwerden des Kohlenoxyds in Methämoglobin übergeführt.

---

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **29**, 247.
[2]) Diese Zeitschrift **30**, 112.
[3]) Comptes rendus **118**, 210.

Das Kohlenoxyd bleibt zunächst gelöst, lässt sich aber aus der Lösung im Vacuum eben so schnell wie aus einer einfach wässerigen Lösung entfernen. Zum Nachweis des Kohlenoxyds bringen Bertin-Sans und Moitessier die Blutprobe, nach Verdünnen mit zwei Dritteln ihres Volums an Wasser, in einen mit Wasser von 40° umgebenen Kolben mit breiter Grundfläche, verbinden diesen in geeigneter Weise mit einer kleinen, eine sehr verdünnte Oxyhämoglobinlösung enthaltenden Waschflasche, dann mit einer evacuirbaren Glasglocke.

Hat man zu der Blutprobe einen Ueberschuss von Ferridcyankalium gesetzt, so evacuirt man bis zu einem Quecksilberdruck von 4 *cm* Quecksilber, wobei durch Hahnregulirung für ein allmähliches Durchstreichen des ausgepumpten Gases durch das in der vorgelegten Waschflasche befindliche Blut gesorgt werden muss. In diesem wird etwa vorhandenes Kohlenoxyd festgehalten und ist leicht an dem Verhalten gegen Schwefelammonium zu erkennen. Der Nachweis gelingt, wenn der Gehalt an Kohlenoxydblut auch nur $^1/_{15}$ beträgt.[1])

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Den chemisch-toxikologischen Nachweis des Hydrastins hat Dioscoride Vitali[2]) bearbeitet. Er schlägt zum Nachweis des Hydrastins zwei Reactionen vor: 1) Uebergiesst man einen Krystall Hydrastin oder Hydrastinsalz in einer Porzellanschale mit $^1/_2$ — 1 *cc* Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstabe um, so nimmt die Masse eine gelbe Färbung an, welche auf Zusatz eines Körnchens[3]) Kalisalpeter und abermaliges Umrühren in Gelbbraun übergeht. Fügt man nun tropfenweise eine Lösung von Zinnchlorid zu, so erfolgt lebhafte Chlorwasserstoffentwickelung unter prächtiger, rothvioletter Färbung, die um

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] 6, 663. Hier eine Abbildung des einfachen von Bertin-Sans und Moitessier benutzten Apparats.

2) L'Orosi 1891, No. 12, S. 405; Rep. d. Pharm. 3, 60.

3) Zu grosse Mengen wirken bei der folgenden Reaction störend.

so intensiver wird, je grösser die Menge des vorhandenen Hydrastins und je reiner letzteres ist.

2) Uebergiesst man etwas Hydrastin in einer Porzellanschale mit 4—6 Tropfen Salpetersäure, erwärmt die alsbald gefärbte Flüssigkeit zum Sieden und lässt nach Verjagung der salpetrigen Säure bei gelinder Wärme verdunsten. Der so erhaltene gelbliche Rückstand färbt sich mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilösung dunkelgrün, beim Abdampfen grünlich braun. Uebergiesst man diesen Rückstand nach dem Erkalten mit Schwefelsäure, so erhält man intensive Violettfärbung. Auf diese Weise lässt sich noch 0,1 *mg* Hydrastin nachweisen.

Zum zoochemischen und chemisch-toxikologischen Nachweis des Hydrastins benutzt Verfasser das Verhalten desselben gegen Aetzkali. Letzteres bildet beim Schmelzen mit Hydrastin [1]) Protocatechusäure, deren saure Lösung sich mit Eisenchlorid grün und dann auf Zusatz von Aetzkali himmelblau bis röthlich färbt.

Zum Nachweis des Hydrastins im Harne — in welchem sich dasselbe auch nach subcutaner Anwendung wiederfindet — wurden 500 *cc* Harn zur Extractconsistenz verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt und die wässerige saure Lösung mit Petroläther ausgeschüttelt. Die hierdurch gereinigte wässrige Lösung wurde mit fein gepulvertem Barythydrat alkalisch gemacht und wieder mit Petroläther [2]) ausgeschüttelt. Den Verdunstungsrückstand dieses Petrolätherauszuges prüft Verfasser in der angegebenen Weise.

---

[1]) Erhitzt man eine kleine Menge Hydrastin mit der 5—6fachen Menge Kalihydrat zum Schmelzen, löst die rothe Masse nach dem Erkalten in einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure, so erhält man eine Lösung, welcher die Protocatechusäure durch Chloroform entzogen werden kann. Der Verdunstungsrückstand dieser Lösung gibt mit einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid eine prächtig himmelblaue Färbung.

[2]) Specifisches Gewicht 0,665; die Hauptmenge ging zwischen 38 und 70° C. über; derselbe muss vor der Anwendung durch Behandeln mit Weinsäure von Pyridinbasen befreit werden. Ich empfehle, den Petroläther nach dieser Behandlung jedenfalls noch frisch zu rectificiren. W. L.



V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Eine Revision der Atomgewichtsbestimmung des Kupfers hat Theodore William Richards[1]) vorgenommen, indem er seine früher besprochenen Bestimmungen[2]), welche sich auf eine Vergleichung des Kupfer- und Silberatomgewichtes erstreckten, nun durch die Analyse des Kupferbromids, die Analyse und Synthese des Kupferoxydsulfates und die Analyse des Kupferoxydes vervollständigt hat.

Er gelangt bei diesen, nach durchaus verschiedenen Methoden durchgeführten Bestimmungen zu einer völligen Bestätigung seiner früher erhaltenen Resultate und findet mit 63,6 (die genauen Zahlen folgen am Schlusse) einen nicht unerheblich höheren Werth als alle früheren Beobachter.[3])

Das Kupferbromid stellte der Verfasser zum Theil her durch Auflösen von reinstem Kupferoxyd in reinem Bromwasserstoff, zum Theil durch Behandlung reinen Kupfers mit einem geringen Bromüberschuss bei Gegenwart von Wasser.

Für die erste Methode wurde die Bromwasserstoffsäure aus reinem Bromkalium und reiner Schwefelsäure entwickelt und durch zehnmalige Destillation (7 mal über Bromkalium, 3 mal über Bromsilber und einmal ohne Zusatz) gereinigt, indem bei jeder Destillation die zuerst und zuletzt übergehenden Antheile eliminirt wurden. Die Reinheit der Bromwasserstoffsäure wurde dadurch geprüft, dass aus der Lösung einer be-

---

1) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **25**, 195 und **26**, 240. Vom Verfasser eingesandt.

2) Vergleiche diese Zeitschrift **28**, 392.

3) Berzelius fand 1828 (durch Untersuchung von CuO) 63,29 — Erdmann und Marchand 1844 (durch Untersuchung von CuO) 63,47 — Dumas 1859 (durch Untersuchung von CuO und Cu_2S [?]) 63,50 — Millon und Comaille 1863 (durch Untersuchung von CuO) 63,12 (diese Zeitschrift **2**, 474) — Hampe 1874 (durch Untersuchung von CuO) 63,34 — (durch Untersuchung von $CuSO_4$) 63,32 — (diese Zeitschrift **13**, 352, **16**, 458) — Baubigny 1883 (durch Untersuchung von $CuSO_4$) 63,47 — (diese Zeitschrift **23**, 283) — Shaw 1886 (Elektrolytisches Aequivalent) 63,48 (diese Zeitschrift **27**, 262). (Alle Zahlen bezogen auf O = 16).

kannten Menge chemisch reinen Silbers [1]) mit einem ganz geringen Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure Bromsilber ausgeschieden wurde. Durch Wägung des letzteren wurde ermittelt, dass das Verhältniss von Silber zu Bromsilber dem von Stas ermittelten fast durchaus gleich war (100 : 57,449, nach Stas 100 : 57,445).

Zur Herstellung des Kupferoxyds verwandte der Verfasser reines elektrolytisches Kupfer, wie er es bei seinen früheren Versuchen benutzte [2]), löste es unter Zusatz von Salpetersäure in Schwefelsäure, krystallisirte den durch Eindampfen erhaltenen Kupfervitriol sechsmal fractionirt um und schlug dann das Kupfer auf einer Platinschale elektrolytisch nieder, jedoch so, dass immer noch ein Theil des Kupfers in Lösung blieb.

Richards wollte so die kleinen dunklen Flecken, die bei vollständiger elektrolytischer Abscheidung des Kupfers eintreten, vermeiden, da er sie für Zeichen der Anwesenheit minimaler Mengen eines fremden Metalls hielt. Doch die Flecken fanden sich auch schon zu Anfang der Abscheidung. Uebrigens ergab sich kein Unterschied im Resultat der Bestimmungen, wenn einmal Kupfer ohne solche Flecken und einmal an denselben relativ reiches angewandt wurde.

Das Kupfer wurde in ganz reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand durch allmählich bis zur schwachen Rothgluth gesteigertes Erhitzen in Kupferoxyd übergeführt.

Von dem so erhaltenen Präparat wurden die mittleren Antheile in einem geringen Ueberschuss reiner Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft, wobei sich ein geringer Bromgeruch bemerkbar machte. Beim Auflösen des Kupferbromids blieb eine sehr geringe Menge von Kupferoxybromid [3]) zurück. Auch durch Verdunsten neben Schwefelsäure in einem mit verdünnter Luft, respective verdünntem Stickstoff, gefüllten Raume liess sich kein neutrales Kupferbromid erhalten. Aus mit Bromwasserstoffsäure angesäuerter Lösung konnten Krystalle erhalten werden, aber auch sie

---

[1]) Hinsichtlich der Darstellung desselben muss ich auf das Original verweisen.

[2]) Vergleiche diese Zeitschrift **28**, 293.

[3]) Ueber die Eigenschaften dieses Kupferoxybromids macht der Verfasser in einer besonderen, der hier besprochenen angefügten Abhandlung (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **25**, 215) nähere Mittheilungen, hinsichtlich deren ich auf das Original verweise.

hinterliessen beim Auflösen in Wasser Spuren von Kupferoxybromid.[1]) Die Lösungen des Kupferbromids, welche von dem Oxybromid abfiltrirt waren, erwiesen sich gegenüber Methylorange, das durch neutrale Kupfersalze nicht gefärbt wird, als vollkommen neutral [2]), so dass anzunehmen ist, dass darin auf ein Atom Kupfer genau zwei Atome Brom vorhanden waren.

In abgewogenen Portionen der Lösung wurde nun einerseits durch Fällung mit überschüssiger Silberlösung und Wägung des ausgeschiedenen Bromsilbers das Brom bestimmt, andererseits in besonderen Portionen, durch Eindampfen mit Salpetersäure und Schwefelsäure das Kupferbromid in Kupfervitriol verwandelt und aus diesem das Kupfer elektrolytisch ausgeschieden.

Die dabei angewandten Methoden sind im wesentlichen die bekannten. Der Verfasser überzeugte sich noch durch eine Reihe besonderer Versuche, auf die ich hier nicht speciell eingehen kann, von der Zuverlässigkeit derselben. Hervorheben will ich nur, dass er in jedem einzelnen Falle die Vollständigkeit der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers constatirte.

Der Verfasser führte in dieser Art drei Versuchsreihen aus, bei denen er zu der ersten und zweiten Serie Lösungen von verschiedener Darstellung (die zweite war vielleicht nicht ganz so rein), zur dritten eine Auflösung von aus saurer Lösung erhaltenen Krystallen benutzte. Ich lasse die Originalzahlen auf Seite 599 folgen.

Diese Versuche betrachtet der Verfasser nur als vorläufige, da die Möglichkeit vorliegt, dass die Bromwasserstoffsäure bei der Destillation etwas Alkali aus dem Glase aufgenommen hatte.

Zu den eigentlichen Versuchen wurde das nach der zweiten Methode, Einwirkung von Brom auf Kupfer bei Gegenwart von Wasser, hergestellte Kupferbromid verwandt.

Das zu diesen Darstellungen benutzte Kupfer wurde aus als chemisch rein gekauftem Kupfervitriol in der oben beschriebenen Weise hergestellt.

Das Brom wurde im wesentlichen nach den Angaben von Stas bereitet, indem man verdünnte Schwefelsäure und Braunstein auf reines Bromkalium einwirken liess. Letzteres war zuvor zur Entfernung von

---

[1]) Ueber die Darstellung reiner Krystalle von Kupferbromid siehe Seite 599.

[2]) 50 *cc* der Kupferbromidlösung mit 2 Tropfen Methylorangelösung (1:400) erschienen grün und wurden auf Zusatz von 0,2 *mg* Bromwasserstoffsäure deutlich grau, durch weitere 0,2 *mg* wurde ein purpurrother Farbenton hervorgerufen.

Versuchsreihe	Laufende Nummer	Angewandte Kupferbromidlösung	Gefundenes Kupfer auf's Vacuum reducirt		Gefundenes Bromsilber auf's Vacuum reducirt in der angewandten Menge	Brom in 25 g der Lösung	Atomgewicht des Kupfers (Ag = 108)
			in der angewandten Menge	in 25 g der Lösung			
		g	g	g	g	g	
I.	1	26,400	0,4397	0,4164	—	—	—
	2	26,423	0,4401	0,4164	—	—	—
	3	52,824	0,8799	0,4164	—	—	—
	4	26,454	0,44075	0,4165	—	—	—
	5	26,419	—	—	2,5995	1,0468	—
	6	26,436	—	—	2,6018	1,0471	—
	7	26,413	—	—	2,5996	1,0471	—
	8	26,414	—	—	2,5990	1,0468	—
	Mittel			0,41642		1,04695	63,644
II.	9	77,875	0,8158	0,26190	—	—	—
	10	51,891	0,5435	0,26185	—	—	—
	11	51,871	—	—	3,2114	0,65866	—
	12	51,870	—	—	3,2113	0,65865	—
	13	40,308	—	—	2,4957	0,65871	—
	Mittel			0,26187		0,65867	63,618
III.	14 u. 15	—	0,2500	—	1,4771	—	63,64
	16 u. 17	—	0,5473	—	3,2348	—	63,62

etwaigem Jod mit reinem Bromwasser behandelt und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt worden. Das frei gemachte Brom wurde mehrmals destillirt, dann zur Entfernung von etwa beigemengtem Chlor in concentrirter Bromcalciumlösung gelöst und aus dieser wieder durch Verdünnung und Destillation frei gemacht.

Die aus der Einwirkung des in geringem Ueberschuss angewandten Broms auf Kupfer erhaltene Lösung des Kupferbromids wurde zur Entfernung des freien Broms eingedampft. Als die zur Syrupdicke eingedampfte Flüssigkeit 36 Stunden im Vacuum gestanden hatte und dann von aussen her mit Eis abgekühlt und umgerührt wurde, erstarrte sie zu bräunlich grünen Nadeln, die mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und in einem Tiegel mit Siebboden gesammelt und trocken gesaugt wurden. Sie lösten sich in Wasser, indem sie nur eine kaum bemerkbare Spur von basischem Salz absetzten, welches durch die Einwirkung der Luft beim Absaugen entstanden war.

Aus der klaren Lösung wurde das Kupfer in der oben beschriebenen Art elektrolytisch gefällt, das Brom wurde in gleicher Weise, wie oben angegeben, in einer anderen Portion durch Ausfällung mit Silbernitrat und Wägung des Bromsilbers ermittelt. Ausserdem aber wurde auch noch die Menge des zur Ausfällung des Broms nöthigen Silbers in zweierlei Weise festgestellt. Einerseits wurde eine nicht ganz genügende Menge Silberlösung von bekannter Concentration zugesetzt und dann die bis zur Ausfällung allen Broms noch erforderliche Menge Silberlösung durch Titration ohne Indicator ermittelt. Andererseits wurde nun noch ein kleiner Ueberschuss von Silberlösung zugefügt und die mehr als zur Ausfällung des Broms nöthige Silbermenge nach Volhard zurücktitrirt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Kupferbestimmungen.

Laufende Nummer	Angewandte Kupferbromidlösung g	Gefundenes Kupfer (auf's Vacuum reducirt) g	Kupfer in 50 g Lösung (auf's Vacuum reducirt) g
18	61,583	0,6744	0,54755
19	51,955	0,5689	0,54750
		Mittel	0,54753

Brombestimmungen.

Laufende Nummer	Angewandte Kupferbromidlösung g	Gefundenes Bromsilber (auf's Vacuum reducirt) g	Brom in 50 g Lösung (auf's Vacuum reducirt) g	Atomgewicht des Kupfers[1]) berechnet aus dem Kupfer, gefunden in Versuch 18	19	Zur Ausfällung gebrauchtes Silber auf's Vacuum reducirt: direct titrirt	mit Rhodankalium zurücktitrirt	Silber für 50 g Kupferbromidlösung verbraucht g	Atomgewicht des Kupfers[1]) berechnet aus dem Kupfer, gefunden in Versuch 18	19
20 u. 23	25,998	1,68205	1,3767	63,643	63,636	—	0,9664	1,8586	63,634	63,628
21 u. 24	25,957	1,6789	1,3762	63,664	63,657	0,9645	—	1,8579	63,659	63,653
22 u. 25	25,935	1,6779	1,3766	63,648	63,641	0,9640	0,9638	1,8583	63,645	63,638
		Mittel	1,3765	63,648				1,8583	63,645	

Bei der Analyse des Kupfersulfates benutzte der Verfasser zur ersten Versuchsreihe ein Salz, welches aus ganz reinem Kupfer (von der Kupferbromiduntersuchung herrührend) dargestellt war, für die zweite

[1]) Brom = 80,007, Silber = 108 00.

und dritte Serie löste er 400 *g* sogenannten chemisch reinen Kupfervitriol in viel Wasser, behandelte zweimal nach einander mit einer sehr geringen Menge von Kalihydrat in verdünnter Lösung und decantirte nach einer Woche ab. Diese Lösung wurde mit $^1/_4$ *g* Bromammonium versetzt, nach 14 Tagen filtrirt, in einer Porzellanschale stark eingedampft, und von dem ausgeschiedenen basischen Salze abfiltrirt. Durch Abkühlen der klaren Lösung mit Eis und Umrühren wurde ein feines Krystallmehl von Kupfervitriol erhalten, das durch umgekehrte Filtration von der Mutterlauge befreit, in heissem Wasser gelöst und in Platingefässen mehrmals umkrystallisirt wurde.

Zu den Serien 2 und 3 wurden Kupfervitriolmengen verwandt, die verschieden oft umkrystallisirt waren. Die völlige Neutralität des Salzes wurde, wie oben beim Kupferbromid, mit Methylorange nachgewiesen.

Der Reindarstellung der bei der Analyse zu verwendenden Reagentien: Wasser, Schwefel- und Salpetersäure, und namentlich des kohlensauren Natrons, wurde gleichfalls eine ungewöhnlich grosse Sorgfalt zugewandt. Ich muss in dieser Hinsicht auf das Original verweisen.

Bei der Untersuchung des Kupfervitriols wurde mit abgewogenen Mengen des krystallisirten, gepulverten und über theilweise entwässertem Kupfervitriol bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes das Wasser durch Trocknen bei 255° bestimmt. Das Kupfer wurde genau in der oben beschriebenen Weise durch Elektrolyse abgeschieden und dann gewogen. Im Filtrate bestimmte der Verfasser die Schwefelsäure einerseits durch Ermittelung der zur Neutralisation erforderlichen Menge kohlensaurem Natrons, andererseits durch Wägung des gebildeten schwefelsauren Natrons.

Es ergab sich dabei, dass die Summe der drei so erhaltenen Werthe um 2—3 Zehntel Procent geringer war als die angewandte Substanz, während das Verhältnis von Kupfer zu Schwefelsäure dem Atomgewicht des Kupfers von 63,6 entsprach.

Durch eine ganze Reihe sorgfältig durchgeführter Bestimmungen, deren Einzelheiten ich übergehen muss, zeigte der Verfasser, dass die Annahme, sämmtliches Wasser entweiche bei 255°, nicht zutreffend ist. Er führte die Bestimmungen in der Art aus, dass er das krystallisirte, das bei 255° getrocknete, das bei 365° erhitzte Salz[1]) wog und das Salz dann in Wasser löste, wobei nicht die geringste Spur

[1]) Dasselbe wurde mehrfach, nachdem es dazwischen mehrere Stunden auf 365° erhitzt war, gewogen und zeigte dabei keine Gewichtsveränderung.

basischen Salzes ungelöst blieb,[1]) und dann in der Lösung wie oben Kupfer und Schwefelsäure bestimmte.

Die Versuche ergaben, dass das bei 255° getrocknete Salz noch eine geringe Menge Wasser abgibt, wenn es auf 365° erhitzt wird. Hieraus erklärt sich einerseits, warum das von Hampe aus der Analyse des Kupfersulfates abgeleitete Atomgewicht des Kupfers zu niedrig ist, und andererseits zeigt diese Beobachtung die Ursache für den grössten Theil der bei den ersten Analysen des Verfassers beobachteten Differenz zwischen der Summe der bestimmten Werthe und 100. Immerhin ergibt sich auch unter Berücksichtigung des eben genannten Umstandes noch eine kleine Differenz, die, wie der Verfasser durch ganz eingehende Versuche zeigt, daher rührt, dass selbst bei 365 und 400° C. noch geringe Wassermengen von dem Kupfersulfat zurückgehalten werden. Berücksichtigt man diese erst beim Erhitzen bis zur dunklen Rothgluth entweichende Menge, so ergibt sich, dass statt 100 99,994 gefunden wurde.

Nachstehend lasse ich die Resultate der Versuchsreihen 2 und 3 folgen:

Versuchsreihe 2.

(Die Gewichte auf's Vacuum reducirt.)

Laufende Nummer	Angewandtes $CuSO_4 + 5aq$ g	$CuSO_4$ bei 260° getrocknet g	$CuSO_4$ bei 360° getrocknet g	Metallisches Kupfer gefunden g	Verbrauchtes Na_2CO_3 titrirt mit Metylorange g	Verbrauchtes Na_2CO_3 titrirt mit Phenolphtaleïn g	Gewogenes Natronsulfat g
4	3,06006	1,9597	1,95637	0,77886	1,2993	—	1,7411
5	2,81840	1,8048	—	0,71740	—	—	—
6	7,50490	4,8064	4,79826	1,90973	3,1859	3,1865	4,2679

Laufende Nummer	% Wasser bei 260° weggehend	% Wasser bis 360° weiter weggehend	% Wasser im Ganzen bis 360° weggehend	% Kupfer	% SO_4 aus dem Verbrauch an Na_2CO_3 im Mittel	% SO_4 aus dem Gewicht des Na_2SO_4
4	35,959	0,109	36,068	25,452	38,439	38,444
5	35,964	—	—	25,454	—	—
6	35,957	0,108	36,065	25,446	38,435	38,424
Mittel	35,960	0,108	36,067	25,450	38,437	38,434

[1]) Die Lösung erwies sich mit Methylorange als völlig neutral.

Versuchsreihe 3.
(Die Gewichte auf's Vacuum reducirt.)

Laufende Nummer	Angewandtes $CuSO_4 + 5 aq$ g	Gefunden $CuSO_4$ g	Gefunden Cu g	Verbraucht Na_2CO_3 titrirt mit Methylorange g	Verbraucht Na_2CO_3 titrirt mit Phenolphtaleïn g	Gefunden Na_2SO_4 g
7	2,88307	—	0,73380	1,2242	1,22435	1,63994
8	3,62913	bei 260° 2,32373	0,92344	1,5407	1,54080	—
9	5,81352	bei 370° 3,71680	1,47926	—	—	3,30658
	Angewandtes $CuSO_4 + 5 aq$ g		Gefunden $BaSO_4$ (uncorrigirt) g	Gefunden Chlorsilber g	Daraus berechnet Chlorbaryum g	$BaSO_4$ (corrigirt) g
10[1])	3,1902	—	2,9967	0,0284	0,0206	2,9761

Laufende Nummer	% Wasser bei 260° weggehend	% Wasser bei 370° weggehend	% Kupfer	% SO_4 aus dem Mittel des Na_2CO_3 verbrauchs	% SO_4 aus dem Gewicht des Na_2SO_4
7	—	—	25,452	38,443	38,443
8	35,970	—	25,446	38,435	—
9	—	36,067	25,445	—	38,431
10	—	—	—	—	aus dem Gewicht des $BaSO_4$ 38,434
Mittel	35,970	36,067	25,448	38,439	38,433

Die procentische Zusammensetzung des Kupfervitriols ergibt sich aus den beiden Versuchsreihen folgendermaassen:

[1]) Bei Versuch 10 wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und gewogen. Der Niederschlag wurde mit reinem kohlensaurem Natron geschmolzen und in der Lösung das in Form von Chlorbaryum in dem Niederschlag vorhanden gewesene Chlor ermittelt und danach das Gewicht des schwefelsauren Baryts corrigirt. Kupfer war in dem Niederschlag nicht vorhanden.

	Versuchsreihe		Theoretische Zusammensetzung	
	2	3	Cu = 63,60	Cu = 63,33
H_2O	36,068	36,067	36,0695	36,109
Cu	25,450	25,448	25,4665	25,385
SO_4	38,436	38,436	38,464	38,506
	99,954	99,951	100,00	100,00

Aus den im Einzelnen hier nicht aufzuführenden Versuchen über die erst beim Glühen entweichende Wassermenge ergibt sich deren Betrag zu 0,042, so dass sich die obigen Werthe für Wasser auf 36,110 und 36,109 und die Summen auf 99,996, respective 99,993, stellen würden.

Bei der Berechnung des Atomgewichts des Kupfers hat der Verfasser die sämmtlichen Verhältnisse, bei denen auf das wasserhaltige Kupfersulfat Rücksicht genommen werden müsste, ausgeschlossen, um durch die immerhin nicht völlig beseitigten Zweifel über den wahren Betrag des Krystallwassergehaltes nicht Fehler einzuführen.

Es berechnen sich demnach aus dem bei der Analyse des Kupfersulfats erhaltenen Zahlen folgende Werthe für das Atomgewicht des Kupfers:

	Verhältniss		Minimum	Maximum	Mittel
I.	$(CuSO_4—Cu)$	: Cu	[63,53]	[63,62]	63,593
II.	Na_2CO_3	: Cu	63,592	63,604	63,600
III.	Na_2SO_4	: Cu	63,59	63,61	63,607
IV.	Na_2CO_3	: $CuSO_4$	63,61	63,64	63,621
V.	Na_2SO_4	: $CuSO_4$	63,59	63,67	63,641
VI.	$BaSO_4$	: Cu	[63,57]	[63,63]	63,603
VII.	$BaSO_4$	: $CuSO_4$	[63,54]	[63,69]	63,625
				Gesammtmittel	63,612

Mittel mit Ausschluss der weniger zuverlässigen Verhältnisse VI und VII 63,605

Die Synthese des Kupfersulfats versuchte der Verfasser durch Auflösen abgewogener Mengen reinen Kupfers in Salpetersäure und Eindampfen mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure. Die ganz zur Trockne eingedampfte Masse wurde bei 400° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Kupfersulfat hielt aber stets eine gewisse Menge freier Schwefelsäure zurück, was einerseits durch Methylorange nachgewiesen wurde und sich andererseits dadurch ergab, dass durch Auflösen reinen Kupfersulfats, wie es zu den oben besprochenen Analysen verwandt wurde, und Eindampfen

mit etwas Schwefelsäure ein Rückstand verblieb, der, bei 400° bis zum constanten Gewichte getrocknet, gegenüber der angewandten Menge eine Gewichtszunahme zeigte.

Bei Versuchen, vom Kupferoxyd ausgehend, im Uebrigen in gleicher Weise synthetisch Kupfersulfat herzustellen, wurden Verhältnisse zwischen Kupferoxyd und Kupfersulfat erhalten, welche mit dem aus den übrigen Bestimmungen sich ergebenden Werthe des Kupferatomgewichts ziemlich gut übereinstimmten. Da sie aber jedenfalls mit dem Fehler eines Schwefelsäureüberschusses behaftet waren, so musste noch ein zweiter im entgegengesetzten Sinne wirkender Fehler vorhanden sein, der sich in der That bei der gleich zu besprechenden Analyse des Kupferoxyds herausstellte. Aus diesen Gründen unterlasse ich die Anführung der Versuchszahlen.

Die Analyse des Kupferoxyds durch Reduction im Wasserstoffstrom ist von sehr vielen Autoren zur Bestimmung des Atomgewichts des Kupfers benutzt worden und hat sehr variirende Werthe geliefert.

Zum Theil erklärt sich dies daraus, dass bei schwacher Rothgluth ausgeglühtes Kupferoxyd bei höherer Temperatur noch einen Gewichtsverlust erleidet und das Kupfer leicht Wasserstoff zurückhält. Aber selbst wenn man diese Fehlerquellen durch sehr starkes Glühen etc. vermeidet, ergibt sich, wie aus den Versuchen des Verfassers hervorgeht, ein Verhältniss zwischen Kupferoxyd und Kupfer, welches auf ein den übrigen Bestimmungen von Richards gegenüber zu niedriges Atomgewicht des Kupfers führt.

Die Ursache dieser Abweichung musste die Anwesenheit eines flüchtigen fremden Körpers in selbst bei stärkster Hitze ausgeglühtem Kupferoxyd sein.

Durch besondere ausführliche Versuchsreihen hat der Verfasser dargethan, dass weder Wasser, noch absorbirte Kohlensäure, noch eine höhere Oxydationsstufe des Kupfers oder ein Gehalt an Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs die Ursache dieses Fehlers sind.

Schliesslich wies der Verfasser nach, dass das bei Atmosphärendruck stark ausgeglühte Kupferoxyd occludirte Gase — und zwar fast ausschliesslich Stickstoff — enthält, welche beim Glühen im Vacuum entweichen. Je nach der Darstellungsweise des Kupferoxyds variirten die

Mengen dieses Gases zwischen 0,001 und 0,088 % des Kupferoxyds.[1]) Für eine Anzahl der analysirten Kupferoxydproben, respective der zur Synthese des Kupfersulfats benutzten Proben Kupferoxyd, konnte Richards genaue Correctionen feststellen, so dass, da die entsprechenden Kupfersulfatmengen elektrolysirt wurden und so das Verhältniss von Kupferoxyd und Kupfer sich ebenfalls ergab, ein weiterer Werth für das Atomgewicht des Kupfers gewonnen wurde. Auf diese Weise fand Richards 63,604.

Zum Schluss gebe ich eine tabellarische Uebersicht der sämmtlichen von Richards gefundenen Atomgewichtswerthe.

Nicht nur die Uebereinstimmung der nach sehr verschiedenen Methoden gefundenen Ergebnisse, sondern namentlich der Umstand, dass in allen Fällen, wo nach den gleichen Methoden früher von anderen Autoren andere Werthe gefunden wurden, Richards die Ursache der Differenzen klar gestellt hat, lassen das Atomgewicht des Kupfers nun in der That als recht sicher festgestellt erscheinen.

	Verhältniss	Anzahl der Bestimmungen	Atomgewicht des Kupfers (O = 16)
I.	2 Ag : Cu	11	63,601
II.	2 AgBr : Cu [Br_2]	3	63,609
III.	2 Ag : Cu [Br_2]	3	63,605
IV.	[$CuSO_4$—Cu] : Cu	3	63,593
V.	Na_2CO_3 : Cu	7	63,600
VI.	Na_2SO_4 : Cu	4	63,607
VII.	Na_2CO_3 : [$CuSO_4$—SO_4]	2	63,621
VIII.	Na_2SO_4 : [$CuSO_4$—SO_4]	3	63,641
IX.	$BaSO_4$: Cu	1	63,603
X.	$BaSO_4$: [$CuSO_4$—SO_4]	1	63,625
XI.	[CuO—Cu] corrigirt : Cu	5	63,604
	Gesammtmittel aus 11 Verhältnissen		63,610
	Gesammtmittel aus 43 Bestimmungen		63,606

Von diesen Verhältnissen sind die Nummern I, II, III, V und VI unzweifelhaft viel zuverlässiger als die andern. Zieht man aus diesen allein das Mittel, so ergibt sich als das endgültige Mittel für das auf Sauerstoff = 16 bezogene Atomgewicht des Kupfers **63,604.**

[1]) Der Verfasser weist ausdrücklich auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Elementaranalyse, sowie für die Bestimmungen des Verhältnisses von Wasserstoff und Sauerstoff hin.

Weinstatistik für Deutschland.

V.

Die Jahresversammlung der Commission für Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland fand am 4. Juni 1892 in Mainz statt. Anwesend waren die Herren Professor Abel-Stuttgart, Dr. Barth-Rufach, Professor Dr. Borgmann-Wiesbaden, Dr. Egger-Mainz, Professor Dr. H. Fresenius-Wiesbaden, Dr. W. Fresenius-Wiesbaden, Dr. Gantter-Heilbronn, Dr. Halenke-Speier, Hofrath Professer Dr. Hilger-Erlangen, Dr. Kleeberg-Mainz, Dr. Mayrhofer-Mainz, Professor Dr. L. Medicus-Würzburg, Dr. Möslinger-Speier, Geh. Hofrath Professor Dr. Nessler-Karlsruhe, Dr. Omeis-Würzburg, Dr. Weller-Darmstadt.

Die im Jahre 1891 bei Untersuchung der Moste und Weine gewonnenen Ergebnisse wurden vorgelegt und besprochen.

Im Anschluss hieran gelangten noch einige allgemeinere auf Wein bezügliche Fragen zur Besprechung, die namentlich im Hinblick auf das neue Weingesetz [1]) und die Verordnungen bezüglich der Einfuhr von Verschnittweinen [2]) ein besonderes Interesse boten.

1. Hinsichtlich der Weinverbesserung erstattete Dr. Barth einen ausführlichen Bericht, in welchem er die Anwendung einer 30procentigen Zuckerlösung empfahl. Im Einzelnen legte er dar, dass

---

1) Diese Zeitschrift **31**, A. V. u. E. *21.*

2) Diese Zeitschrift **31**, A. V. u. E. *17.*

auf diese Weise immer Weine erhalten werden, die den gesetzlichen Anforderungen an »Wein« genügen, welcher ohne nähere Bezeichnung der Bereitungsweise in den Handel und Verkehr gebracht werden darf, sowie, dass sich mit Ausnahme ganz extremer Fälle auf diese Weise auch stets eine genügende Säureverminderung erreichen lässt.

Nach kurzer Discussion, in der die Richtigkeit der Barth'schen Ausführungen allseitig anerkannt wurde, sah die Versammlung davon ab, in der Frage der Weinverbesserung überhaupt Stellung zu nehmen.

2. In Bezug auf die Benutzung der bei der Analyse erhaltenen Werthe zur Beurtheilung der Weine beschloss die Versammlung auf Grund eines von Dr. Halenke erstatteten Referates und eingehender Besprechung:

a) Eine allgemeine Beurtheilung der Weine lässt sich nicht auf die alleinige Bestimmung des Gehaltes an Extract, Mineralstoffen und Säure gründen, sondern sie erfordert eine ausführlichere Analyse, etwa in dem Umfange, wie er bei den Untersuchungen für die Weinstatistik üblich ist.[1])

b) Zur sinngemässen Anwendung des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892, sowie der darauf bezüglichen Bekanntmachung des Bundesrathes vom 29. April 1892[2]) erscheint es der Versammlung nothwendig, dass als Extract der Eindunstungsrückstand des Weines verstanden wird, wie er nach der vom Bundesrath zu erlassenden Vorschrift erhalten wird, jedoch nach Abzug des unvergohrenen Zuckers, welcher in dem Weine etwa mehr vorhanden ist, als die auch in völlig vergohrenen Weinen sich findende Menge von 0,1 *g* in 100 *cc*.

3. In Betreff der vorläufigen Bestimmung über die Zollbehandlung der Verschnittweine und Moste erstattete Dr. W. Fresenius Bericht. Die Versammlung erklärte sich mit den nachstehenden Ausführungen einverstanden.

---

[1]) Es erscheint jedoch nicht nöthig, dass in gewöhnlichen Fällen stets eine Prüfung auf alle im § 1 des neuen Weingesetzes aufgeführten verbotenen Körper ausgeführt wird.

[2]) Diese Zeitschrift **31**, A. V. u. E. *24*.



Die Vorschriften zur Analyse der Weine und Moste werden allseitig als verbesserungsbedürftig anerkannt. Bei einer Revision derselben würde sich die Anlehnung an die sonst allgemein üblichen officiellen Weinuntersuchungsmethoden dringend empfehlen.

Bezüglich der Alkoholbestimmung dürfte es ausreichen, dass die Destillationsmethode vorgeschrieben wird; die Verpflichtung, sich des empfohlenen Blechapparates zu bedienen, erscheint dagegen als zu weit gehend.

Zur Bestimmung des Extractes ist die Methode der Eindampfung mit viel Sand und Trocknung bis zum constanten Gewicht ganz ungeeignet, da sie weder constante noch richtige Werthe zu liefern vermag.

Die indirecte Methode kann zwar übereinstimmende Werthe liefern, doch dürfte es richtiger sein, die auch sonst übliche Eindunstungsmethode mit $2^1/_2$ stündigem Trocknen einzuführen.

Die Zuckerbestimmung im Moste durch Polarisation ist ganz unanwendbar, weil in Folge der immer bereits eingetretenen Gährung ein Gemisch von wechselnden Mengen Dextrose und Lävulose vorliegt, so dass sich der Zuckergehalt aus der beobachteten Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes nicht berechnen lässt. Es muss deshalb die Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung ausgeführt werden.

Schliesslich ist hervor zu heben, dass auch bei den Verschnittweinen sinngemäss unter Extract nur das zuckerfreie, respective 0,1 *g* Zucker pro 100 *cc* enthaltende Extract verstanden werden kann.

Die diesmalige Veröffentlichung umfasst Untersuchungsergebnisse aus den Weinbaubezirken:

Rheinhessen, Bergstrasse, Rheingau (einschliessl. Maingau), Mosel- und Saargebiet, Rheinpfalz, Württemberg, Unterfranken, Elsass-Lothringen.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.
(Dr. Mayrhofer.)

a) Moste. *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Tag der Prüfung	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säuren, auf Weinsteinsäure berechnet ‰
1	Gaualgesheim	—	Sand mit Lehmboden	Portugieser	20. October	63	9,75
2	„	Trockenwasser	„	„	20. „	67	10,1
3	Wörrstadt	Grund u. Greifenberg	—	Oesterreicher	3. November	54,7	10,4
4	„	Kachelberg	—	„	3. „	52,7	10,0
5	Sprendlingen	Arach (gute Lage)	Leichter Thonboden	„	3. „	64	9,4
6	„	Langehlen (gute Lage)	Schwerer Thonboden	„	3. „	60,5	11,0
7	„	Hahnsborn (ziemlich gute Lage)	Grundboden und Stein	Oesterreicher und 1/2 Kleinberger	3. „	50,5	10,2
8	Vendersheim	Güldenloch (gute Lage)	—	Oesterreicher	3. „	57,0	12,0
9	„	Kröhlen (mittel gut)	Letten	„	3. „	56,7	11.0
10	„	An dem Hohlweg (mittel gut)	„	„	3. „	55,0	10,8
11	„	Vor dem Platz (geringe Lage)	„	„	3. „	57	9,7
12	„	Wörrstädter Weg (Mittellage)	„	„	3. „	56,2	11
13	„	Ueber dem Hohlweg (gute Lage)	„	„	3. „	61	9,5
14	Partenheim	Himmelberg (beste Lage)	„	Kleinberger	3. „	57,2	16,4
15	„	Berg (geringe Lage)	„	„	3. „	50,2	12,2
16	Planig	Ried (gute Lage)	Schwerer Boden	Franken	5. „	51	11,2
17	„	Füruther (gute Lage)	Kiesboden	„	5. „	55	8,4

18	Planig	Nordhellen (gute Lage)	Schwerer Boden	Franken	5. November	63	7,9
19	Zotzenheim	Umgang (beste Lage)	Sand und Lehm	Oesterr. und Riesling	5. „	56,2	8,7
20	„	Viehtrift (Mittellage)	Schwerer Boden	Oesterreicher	5. „	59,8	9,2
21	„	Grün (schlechtere)	„	„	5. „	56,5	9,2
22	Harxheim	Neunmorgen (gute Mittellage)	Kies	„	6. „	56,5	9,1
23	„	Heuer (Mittellage)	Schwerer Boden	„	6. „	55,25	9,3
24	„	Hinternack (Mittellage)	Letten und Lehm	„	6. „	53	11,0
25	„	Lieth (g. Mittellage)	Letten	„	6. „	57,3	9,0
26	Mommenheim	Silbergrube[1]) (Mittellage)	Schwerer Boden	„	6. „	54,5	8,10
27	„	Hühnerscharr[1]) (beste Lage)	„	„	6. „	62,7	9,6
28	„	Damm[1]) (Mittelgut)	„	„	6. „	63,3	7,2
29	Selzen	Sand[2]) (Mittellage)	Sand	„	6. „	66,5	7,6
30	„	Mostil[1]) (geringste Lage)	Schwarzer Letten	„	6. „	52,5	9,0
31	„	Libelle und Platt[3]) (beste Lage)	Schwerer hell. Letten	„	6. „	76,2	8,2
32	Hahnheim	Hahnheimer Berg (gute Lage)	—	„	6. „	79,8	8,4
33	„	Knopf (gute Lage)	Letten	„	6. „	77,8	8,6
34	„	Daxberg (Mittellage)	„	„	6. „	60,8	9,2
35	„	Selzer-Sau (unter Mittel)	Schwerer Boden	„	6. „	62	9,6
36	Udenheim	Sand	—	„	6. „	63,8	10
37	„	Lausberg	Sand	„	6. „	59,8	10,1
38	„	Hochgewand[1]) (geringe Lage)	—	„	6. „	45,8	10,5

[1]) Peronospora. [2]) Gesund. [3]) Gespritzt.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.
(Dr. Mayrhofer.)

a) Moste. *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Tag der Prüfung	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Freie Säuren, auf Weinsteinsäure berechnet ‰
39	Niederolm	Geierschall (Mittellage)	Leichter Boden	Oesterreicher	6. November	56,2	10,2
40	„	V. d. Kuh (ger. Lage)	Kies	„	6. „	50,2	10,1
41	„	Diebeszehmer (Mittellage)	„	„	6, „	62,2	9,6
42	Essenheim	Grosser Berg (gute Lage)	Schwerer Letten	Oesterreicher und Riesling	7. „	67	9,4
43	„	Kleiner Berg (Mittellage)	Schwarzer Letten	Kleinberger	7. „	56	10,9
44	Stadecken	Horn[1]) (gute Lage)	Letten	Oesterr., Traminer und Riesling	7. „	70,5	10,2
45	„	Berg[1]) (Mittellage)	Lehm	Oesterreicher und Traminer	7. „	68,6	11,0
46	Bodenheim	—	—	Gemischt, meist Oesterreicher	7. „	59,7	10,2
47	Wallertheim	Tiefenteller	—	„	7. „	58	8,7
48	Odernheim	—	—	„	7. „	64	8,3
49	Gensingen	—	—	„	7. „	56	9,0
50	Jugenheim	—	—	Oesterreicher	7. „	54	9,7
51	Gau-Algesheim	Kemptnerberg	Letten	Oesterr. und Riesling	7. „	75	9,1
52	„	Grasberg	„	Oesterreicher und Kleinberger	7. „	76,5	8,6
53	„	Hasensprung	—	Oesterr., Kleinberger und Fleischtrauben	7. „	58	9,5
54	Nieder-Saulheim	Gabelberg	—	Oesterreicher	7. „	56	8,2

55	Nieder-Saulheim	Wohlig	—	Oesterreicher und etwas Portugieser	7. November	56	9,7
56	Alsheim	Gute Lage	—	Gemischt	7. „	69	9,8
57	Dexheim	Mittellage	—	—	7. „	59	9,4
58	Neudorf	Beste Lage	—	Meist Riesling	7. „	65	9,8
59	„	„	—	„	7. „	80,4	10,6
60	Alsheimer Hohl	„	—	Meist Riesling und Traminer	7. „	69,3	9,5
61	Ebersheim	—	—	Oesterreicher	7. „	55,7	10,0
62	Bodenheim	Kahlenberg	—	Gemischt	7. „	68.3	7,0
63	„	Burg- und Grasweg	—	„	7. „	64,0	7,3
64	„	Gaubischoffsh. Heizel	—	„	7. „	59,6	8,2
65	„	Platte	—	„	7. „	72	6,3
66	„	Eberling	—	„	7. „	55,6	7,9

	Säure:		Mostgewicht
Maxima	16,4	. . . .	80,4
Minima	6,3	. . . .	45,8

Säure.

6—7	7—8	8—9	9—10	10—11	11—12	12—13	13—14	14—15	15—16	‰ enthalten
1	6	12	26	14	5	2	—	—	1	Proben
1,5	9	18	39	21	9	3	—	—	1,5	% der untersuchten Proben.

86 % der untersuchten Moste (6/7) besitzen einen Säuregehalt von 7—12 ‰.

Mostgewicht.

40—45	45—50	50—55	55—60	60—65	65—70	70—75	75—80	80—85	Grad Oechsle zeigen
—	1	10	25	14	9	2	4	1	
—	1,5	15	38	21	14	3	6	1,5	% der untersuchten Proben.

88 %, annähernd 6/7 der untersuchten Moste besassen ein Mostgewicht von 50—70° Oechsle.

[1]) Gespritzt.

Weinbaubezirk: Rheinhessen.
(Dr. Mayrhofer.)

b) Weine. *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Trauben-sorte	Spec. Gewicht des Weines bei 15° C.	Weingeist g	Extract g	Freie Säuren, als Weinsteinsäure berechnet g	Glycerin g	Mineral-stoffe g	Phosphor-säure (P_2O_5) g	Alkoh.: Glycer.	Polari-sation ° Wild
1	Gumbsheim	Aus verschiedenen Lagen	Thon u. Kies	Oesterreicher u. etw. gr. Traminer	1,0022	4,69	2,23	1,01	0,356	0,30 Borsäure vorhand.	0,038	100 : 7,6	± 0
2	„	„	„	Oesterreicher u. etw. Spätburgund.	0,9994	5,50	1,88	0,80	0,418	0,20 Borsäure vorhand.	0,022	100 : 7,6	± 0
3	Gr. Winternheim	„	Kies u. Lehm	1/3 Oesterr. 1/3 Kleinberger 1/3 Riesling, etwas Peronospora	0,9970	6,78	2,01	0,54	0,550	0,19	0,054	100 : 8,1	— 0,2
4	Sprendlingen	Wiesberg	Grund	Oesterreicher	0,9986	5,75	1,77	0,47	0,440	0,25	0,034	100 : 7,6	± 0
5	„	Horn	Letten u. Kies	Oesterreicher	0,9984	6,00	1,85	0,57	0,500	0,26	0,028	100 : 9,5	± 0
6	Weisenau-Laubenheim	—	Kalkmergel u. Muschelkalk	Oesterr., Kleinb. u. etw. Riesling	0,9967	7,47	2,26	0,35	0,600	0,32	0,036	100 : 8,0	± 0
7	Nierstein	Fritzgehöll	Lettenboden	Oesterreicher	0,9974	8,54	2,02	0,52	0,660	0,22 Borsäure vorhand.	0,041	100 : 7,7	— 0,1
8	„	Thüre (Thal)	„	Oesterreicher	0,9954	8,57	2,17	0,45	0,720	0,25 Borsäure vorhand.	0,042	100 : 8,4	— 0,03
9	„	Rehbach (Auslese)	Rother Schieferboden	1/2 Oesterreicher, 1/2 Riesling	0,9944	9,36	2,17	0,52	0,770	0,22 Borsäure vorhand.	0,035	100 : 8,2	— 0,07
10	„	Rehbach	Rother Schieferboden	1/2 Oesterreicher, 1/2 Riesling	0,9946	8,43	1,95	0,48	0,740	0,19 Borsäure vorhand.	0,039	100 : 8,8	— 0,1
				Maximum . .	1,0022	9,36	2,26	1,01	0,770	0,32	0,054	100 : 9,5	
				Minimum . .	0,9944	4,69	1,77	0,35	0,350	0,19	0,022	100 : 7,6	

Bemerkungen: Herbst 1891 hat nur 1/6 einer Mittelernte geliefert. Die Trauben waren, die besten Lagen theilweise ausgenommen, von ungleichem Reifezustand, ausserdem die Beeren noch vielfach durch Peronospora verkümmert und eingeschrumpft. Veranlasst durch eine auswärts erfolgte Beanstandung rheinhessischer Weine auf Grund eines geringen Borsäuregehaltes derselben, haben wir die Asche der Weine auf Borsäure untersucht. In allen Fällen erhielten wir ausserordentlich starke Reaction mit Curcuma, gleich ob die Weine auf tertiären Schichten, Löss oder Rothliegendem gewachsen waren.

Weinbaubezirk: Bergstrasse (Hessen).

(Dr. H. Weller.)

a) Moste. *Jahrgang 1889.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Zucker (gewichts-analytisch) %	Freie Säuren, auf Weinsteinsäure berechnet ‰
1	Auerbach	Auerbacher Köhlersberg	Felsboden	28. September	Traminer, Burgund., Oesterr. u. Riesling	83,4	21,10	10,78
2	Bensheim	Kalkgasse	Granitboden	7. October	1/3 Oesterreicher u. 2/3 Riesling	81,4	21,19	8,43
3	"	Hemsberg	"	10. "	1/3 Riesling und 2/3 Oesterreicher	54,0	13,35	7,78
4	"	Kirchberg	"	10. "	2/3 Riesling und 1/3 Oesterreicher	75,1	19,23	8,91
5	"	Hohlstein und Gewann	Kies, Sand und Lehmboden	7. "	4/6 Oesterr., 1/6 Riesl. und 1/6 Burgunder	74,4	19,20	9,13
6	Jugenheim	Schloss Heiligenberg	Kies und Letten	26. September	Burgund., St. Laurent, Limberger u. Portug.	76,6	20,15	10,69
7	"	"	"	1. October	St. Laurent und Burgunder	77,5	20,45	12,15
8	"	Darsberg	Löss und Lehmboden	4. "	Portugies., Limberg., Burgund., St. Laurent, Sylvaner u. Riesling	68,1	17,01	12,80
9	"	"	"	4. "	"	72,5	18,10	13,30
10	Schönberg	Schloss Schönberg, im Krätzert	Leichter Lehm-, mit Kies- und Lössboden	12. "	Riesling, Oesterr., etw. weisse Burgund., Traminer u. Gutedel	69,2	17,86	12,65
11	"	"	"	9. "	"	77,8	20,00	10,31
					Maxima . .	83,4	21,19	13,30
					Minima . .	54,0	13,35	7,78

Weinbaubezirk: Bergstrasse (Hessen).

(Dr. H Weller.)

b) Weine. *Jahrgang 1889.*

Lfde. Nummer	Entsprechende Mostnummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Weingeist g	Extract g	Freie Säuren, auf Weinsäuren berechnet g	Zucker (gewichtsanalytisch) g	Glycerin g	Mineralstoffe g	Phosphorsäure (P_2O_5) g	Schwefelsäure (SO_3) g	Polarisation ° Wild	Alkoh. : Glycer.
1	1	Auerbach	Auerbacher Köhlersberg	Felsboden	Tramin., Burgund., Oesterreich., Riesling	8,07	2,06	0,56	0,10	0,94	0,21	0,033	—	—0,1	100 : 11,6
2	—	„	„	„	„	7,60	2,00	0,60	0,20	0,82	0,27	0,042	—	± 0	100 : 10,8
3	5	Bensheim	Hohlstein u. Gewann	Kies-, Sand- u. Lehmboden	$^4/_6$ Oesterr., $^1/_6$ Riesling, $^1/_6$ Burgund.	7,80	2,36	0,87	—	0,55	0,21	0,046	0,009	± 0	100 : 7,1
4	2	„	Kalkgasse	Granitboden	$^1/_3$ Oesterr., $^2/_3$ Riesling	8,50	1,97	0,64	0,10	0,73	0,22	0,038	—	—0,1	100 : 8,6
5	4	„	Kirchberg	„	$^2/_3$ Riesling, $^1/_3$ Oesterr.,	8,21	1,74	0,66	0,14	0,67	0,20	0,029	—	—0,15	100 : 8,2
6	3	„	Hemsberg	„	$^1/_3$ Riesling, $^2/_3$ Oesterr.	7,00	1,73	0,66	0,20	0,57	0,22	0,034	—	—0,1	100 : 8,1
7	6	Jugenheim	Schloss Heiligenberg	Kies, Letten	Burgunder, St. Laurent, Limberger, Portugieser	8,71	2,75	0,75	0,23	0,74	0,29	0,052	0,039	—0,1	100 : 8,5
8	7	„	„	„	St. Laurent, Burgunder	8,00	2,77	0,94	0,21	0,87	0,28	0,049	0,052	—0,1	100 : 10,9
9	—	Zwingenberg	Orbis	Kies- und Sandboden	Riesling, Oesterreicher	7,53	2,13	0,51	0,13	0,76	0,18	0,031	—	—0,1	100 : 10,1
					Maxima . . .	8,71	2,77	0,94	0,23	0,94	0,29	0,052	0,052	—	100 : 11,6
					Minima . . .	7,00	1,73	0,51	0,10	0,55	0,18	0,029	0,009	—	100 : 7,1

Weinbaubezirk: Bergstrasse (Hessen).

(Dr. H. Weller)

a) Moste. *Jahrgang 1890.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Zucker (gewichts-analytisch) %	Freie Säuren, auf Weinsteinsäure berechnet ‰
1	Auerbach	Auerbacher Köhlersberg	Felsboden	24 October	Traminer, Burgunder, Oesterr. u. Riesling	84,5	22,50	11,00
2	Bensheim	Kirchberg	Granitboden	31. „	2/3 Riesling und 1/3 Oesterreicher	80,1	20,83	9,37
3	„	Kalkgasse	„	31. „	1/3 Oesterreicher und 2/3 Riesling	84,8	19,25	8,25
4	„	Hohlstein und Gewann	Kies-, Sand- und Lehmboden	31. „	4/6 Oesterreicher, 1/6 Riesling und 1/6 Burgunder	80,7	20,66	9,09
5	Heppenheim	Steinkopf	Buntsandstein- und Lössboden	1. November	Riesling, Oesterreich. und Traminer	102,7	26,32	6,75
6	„	Weisser Rain	Lössboden	1. „	Oesterreicher und Burgunder	83,3	20,00	8,34
7	Jugenheim	Schloss Heiligenberg	Kies und Letten	1. „	Burgund., St. Laurent, Limberger u. Portug.	78,9	18,52	8,38
8	„	Darsberg	Löss- und Lehmboden	3. „	Portugies., Limberg., Burgund., St. Laurent, Sylvaner u. Riesling	63,1	14,71	9,96
9	Schönberg	Schloss Schönberg, im Krätzert	Leichter Lehm-, mit Kies- und Lössboden	31. October	Riesling, Oesterr., etw. weisse Burgund., Traminer u. Gutedel	68,7	16,66	11,20
					Maxima . .	102,7	26,32	11,20
					Minima . .	63,1	14,71	6,75

Weinbaubezirk: Bergstrasse (Hessen).

b) Weine. (Dr. H. Weller.) *Jahrgang 1890.*

Lfde. Nummer	Entsprechende Mostnummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Weingeist g	Extract g	Freie Säuren, auf Weinsäuren berechnet g	Zucker (gewichtsanalytisch) g	Glycerin g	Mineralstoffe g	Phosphorsäure (P_2O_5) g	Schwefelsäure (SO_3) g	Polarisation ° Wild	Alkoh. : Glycer.
1	1	Auerbach	Auerbacher Köhlersberg	Felsboden	Traminer, Burgunder, Oesterreicher und Riesling	8,71	2,62	0,55	0,11	0,98	0,26	0,041	—	— 0,1	100 : 11,3
2	4	Bensheim	Hohlstein u. Gewann	Kies-, Sand- und Lehmboden	4/6 Oesterr., 1/6 Riesling u. 1/6 Burgunder	8,86	2,39	0,98	0,18	0,76	0,16	0,037	0,031	± 0	100 : 8,6
3	—	"	"	Kies-, Sand- und Lehmboden	4/6 Oesterr., 1/6 Riesling u. 1/6 Burgunder	8,29	2,27	0,81	0,09	0,90	0,17	0,036	0,066	— 0,1	100 : 10,9
4	3	"	Kalkgasse	Granitboden	1/3 Oesterreicher und 2/3 Riesling	8,71	1,93	0,684	0,06	0,859	0,209	0,035	0,013	± 0	100 : 9,9
5	2	"	Kirchberg	"	2/3 Riesling u. 1/3 Oesterreicher	8,50	2,11	0,675	0,05	0,985	0,207	0,036	0,012	"	100 : 11,6
6	5	Heppenheim	Steinkopf	Buntsandstein und Lössboden	Riesling, Oesterreicher und Traminer	10,00	2,14	0,56	0,08	0,92	0,17	0,036	—	— 0,1	100 : 9,2

7	6	Heppenheim	Weisser Rain	Lössboden	Oesterreicher und Burgunder	7,40	2,03	0,66	0,20	0,82	0,23	0,034	—	—0,1	100 : 11,1
8	7	Jugenheim	Schloss Heiligenberg	Kies- und Lettenboden	Burgunder, St. Laurent, Limberger u. Portugieser	7,60	2,57	0,54	0,12	0,78	0,27	0,05	0,053	—0,1	100 : 10,3
9	—	Lützelsachsen	Schmittberg	Lössboden	Burgunder	7,53	3,00	0,50	0,14	0,90	0,29	0,057	0,065	—0,1	100 : 11,0
10	9	Schönberg	Schloss Schönberg Im Krätzert	Leichter Lehm- mit Kies- und Lössboden	Riesling, Oesterreicher, etwas weisse Burgunder, Traminer und Gutedel	7,64	2,06	0,73	0,20	0,77	0,18	0,042	—	—0,1	100 : 10,1
11	—	Zwingenberg	Orbis	Kies- und Sandboden	Riesling und Oesterreicher	8,93	2,05	0,52	0,15	0,797	0,233	0,038	—	—0,1	100 : 8,9
12	—	„	„	Kies- und Sandboden	Riesling und Oesterreicher	8,00	2,07	0,54	0,078	0,757	0,209	0,035	—	—0,1	100 : 9,5
					Maxima . .	10,00	3,00	0,98	0,20	0,985	0,29	0,057	0,066	—	100 : 11,60
					Minima . .	7,40	1,93	0,50	0,05	0,757	0,16	0,034	0,012	—	100 : 8,60

Weinbaubezirk: Bergstrasse (Hessen).

(Dr. H. Weller.)

a) Moste. *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle)	Zucker (gewichts-analytisch) %	Freie Säuren, auf Weinsteinsäure berechnet ‰
1	Auerbach	Rott- und Schlossberg	Stein- und Lössboden	23. October	Oesterreicher und Riesling	64,1	14,60	10,35
2	„	Schlossberg	Kies-, Lehm- und Steinboden	23 „	Oesterreicher und Riesling	76,2	16,73	10,16
3	„	Schlossberg	Lössboden	22. „	$^2/_3$ Oesterreicher und $^1/_3$ Riesling	64,9	15,22	10,02
4	„	Rottberg	Steinboden	22. „	Riesling	78,6	18,32	10,24
5	Bensheim	Kirchberg	Granitboden	22. „	$^2/_3$ Riesling und $^1/_3$ Oesterreicher	81,8	19,30	8,72
6	„	Hemsberg	„	22. „	$^1/_3$ Riesling und $^2/_3$ Oesterreicher	70,8	17,59	10,35
7	„	Hohlstein und Gewann	Kies-, Sand- und Lehmboden	25 „	$^4/_6$ Oesterreicher, $^1/_6$ Riesling und $^1/_6$ Burgunder	68,6	17,41	9,90
8	Heppenheim	Weisser Rain	Lössboden	27. „	Oesterreicher und Burgunder	83,0	19,98	8,85

9	Heppenheim	Steinkopf	Buntsandstein- und Lössboden	27. October	Riesling, Oesterreicher und Traminer	96,0	24,02	7,88
10	Jugenheim	Schloss Heiligenberg	Kies- und Lettenboden	23. „	Burgunder, St. Laurent, Limberger und Portugieser	87,6	20,76	10,24
11	Lützelsachsen	Horracker	Lehm- und Lössboden	28. „	Burgunder	84,4	18,92	9,73
12	„	Langgewann	Lehmboden	28. „	„	83,4	18,68	9,64
13	„	Stäffesberg	Lehm- und Kiesboden	28. „	„	84,4	18,98	9,88
14	„	—	Kiesboden	27. „	„	71,4	18,18	9,64
15	Weinheim	Langgasse	„	27. „	„	71,5	18,01	8,85
					Maxima . .	96,0	24,02	10,35
					Minima . .	64,1	14,60	7,88

Weinbaubezirk: Bergstrasse (Hessen).

b) Weine. (Dr. H. Weller.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Entsprechende Mostnummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Weingeist g	Extract g	Freie Säuren, auf Weinsäuren berechnet g	Zucker (gewichts-analytisch) g	Glycerin g	Mineralstoffe g	Phosphorsäure (P_2O_5) g	Schwefelsäure (SO_3) g	Polarisation ° Wild	Alkoh. : Glycer.
1	—	Auerbach	Schlossberg	Kies-, Lehm- u. Steinboden	Oesterreich. u. Riesling	9,86	2,46	0,851	0,21	0,791	0,322	0,059	0,090	± 0	100 : 7,9
2	1	„	Rott- und Schlossberg	Stein- und Lössboden	Oesterreich. u. Riesling	7,43	2,17	0,788	0,20	0,754	0,199	0,041	0,017	„	100 : 10,2
3	2	„	Schlossberg	Kies-, Lehm- u. Steinboden	Oesterreich. u. Riesling	7,87	2,35	0,748	0,20	0,910	0,213	0,035	0,0199	„	100 : 10,3
4	3	„	Schlossberg	Lössboden	2/3 Oesterr. u. 1/3 Riesling	7,30	2,33	0,74	0,20	0,87	0,23	0,049	0,034	— 0,1	100 : 11,9
5	4	„	Rottberg	Steinboden	Riesling	9,64	2,39	0,78	0,20	0,88	0,189	0,062	0,021	„	100 : 9,13
6	—	Bensheim	Kalkgasse	Granitboden	1/3 Oesterr. u. 2/3 Riesling	10,08	2,05	0,568	0,03	0,811	0,245	0,034	0,014	± 0	100 : 8,05
7	5	„	Kirchberg	„	2/3 Riesling u. 1/3 Oesterr.	9,89	2,04	0,566	0,033	0,800	0,244	0,033	0,014	„	100 : 8,09
8	6	„	Hemsberg	„	1/3 Riesling u. 2/3 Oesterr.	9,36	1,79	0,495	0,07	0,895	0,184	0,031	0,019	„	100 : 9,55
9	7	„	Hohlstein u. Gewann	Kies-, Sand- u. Lehmboden	4/6 Oesterr., 1/6 Riesling u. 1/6 Burgunder	8,90	1,80	0,501	0,072	0,880	0,180	0,030	0,018	„	100 : 9,90

10	—	Heppenheim	nicht angegeben	Lössboden	Oesterreicher	9,07	2,07	0,706	0,10	0,880	0,226	0,038	—	— 0,1	100 : 9,7
11	9	„	Steinkopf	Buntsandstein- und Lössboden	Riesling, Oesterreich. u. Traminer	9,15	2,11	0,60	0,15	0,912	0,187	0,051	0,021	± 0	100 : 9,97
12	8	„	Weisser Rain	Lössboden	Oesterreich. u. Burgunder	8,79	2,24	0,61	0,21	0,773	0,257	0,037	0,023	„	100 : 8,8
13	10	Jugenheim	Schloss Heiligenberg	Kies u. Letten	Burgunder, St. Laurent, Limberger u. Portugieser	8,14	2,64	0,89	0,16	1,0095	0,220	0,037	0,060	„	100 : 12,40
14	14	Lützelsachsen	nicht angegeben	Kiesboden	Burgunder	8,57	2,73	0,631	0,15	0,895	0,351	0,069	0,019	„	100 : 10,44
15	12	„	Langgewann	Lehmboden	„	8,43	2,78	0,578	0,15	0,850	0,313	0,073	0,014	„	100 : 10,08
16	11	„	Horracker	Lehm- und Lössboden	„	8,79	2,58	0,604	0,15	0,928	0,306	0,066	0,019	„	100 : 10,56
17	13	„	Stäffesberg	Lehm- und Kiesboden	„	7,67	2,88	0,682	—	0,587	0,281	0,031	0,026	„	100 : 7,6
18	—	„	„	„	„	9,50	3,04	0,863	—	0,821	0,249	0,056	0,020	„	100 : 8,6
19	15	Weinheim	Langegasse	Kiesboden	„	8,93	2,81	0,615	0,15	0,984	0,335	0 078	0,021	„	100 : 11,02
					Maxima . . .	10,08	3,04	0,89	0,21	1,0095	0,351	0,078	0,090	—	100 : 12,40
					Minima . . .	7,30	1,79	0,495	0,03	0,587	0,180	0,030	0,014	—	100 : 7,60

Weinbaubezirk: Rheingau (incl. Maingau).

a) *Weine.* (Prof. Dr. R. Fresenius, Prof. Dr. E. Borgmann, Dr. W. Fresenius.) *Jahrgang 1890.*

Lfde. Nummer	Correspondirende Mostnummer [1]	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht bis 15° C.	Polarisation ° Wild	Weingeist g	Extract g	Freie Säuren, als Weinsteinsäure berechn. g	Flücht. Säure, als Essigsäure berechnet g	Mineralstoffe g	Glycerin g	Schwefelsäure (SO_3) g	Schweflige Säure (SO_2) g
1	1	Hochheim	Königl. Domäne Domdechaney	Lettiger, bündiger Boden	Riesling	0,9990	± 0	7,06	2,56	0,36	0,0734	0,36	0,86	0,0165	0,0082
2	15	Wiesbaden	Königl. Domäne Neroberg	Thonschiefer	„	1,0000	„	5,94	2,51	0,57	0,0500	0,27	0,78	0,0128	0,0066
3	35	Hattenheim	Königl. Domäne Steinberg	Stark thonhaltiger Lehmb.	„	0,9979	„	7,75	2,65	0,65	0,0710	0,22	0,97	0,0099	0,0035
4	36	„	Königl. Domäne Hassel	Lehm	„	0,9960	„	8,45	2,39	0,62	0,0560	0,19	0,92	0,0111	0,0040
5	37	„	Königl. Domäne Schützenhaus	„	„	0,9975	„	7,79	2,74	0,59	0,0410	0,19	1,11	0,0123	0,0037
6	40	Johannisberg	—	KiesigerLehm	„	0,9970	„	7,28	2,34	0,65	0,0372	0,19	0,82	0,0138	0,0111
7	42	„	—	„	„	0,9980	„	7,22	2,53	0,64	0,0582	0,17	0,91	0,0113	0,0081
8	43	„	—	„	„	0,9986	„	6,76	2,68	0,60	0,0550	0,19	0,79	0,0220	0,0170
9 [2]	—	„	—	„	„	1,0078	− 3	10,38	6,27	0,97	—	0,19	1,43	—	—
10 [3]	—	„	—	—	„	1,0000	± 0	6,58	2,75	0,53	0,0324	0,22	1,08	0,0108	—
11	—	„	—	—	„	0;9970	„	7,06	2,21	0,70	0,0570	0,17	0,69	0,0108	0,0017
12	—	„	—	—	„	0,9988	„	7,05	2,80	0,72	0,0650	0,19	1,20	0,0099	0,0027
13	44	Eibingen	Böhl	KiesigerLehm	„	0,9956	„	8,06	2,23	0,47	0,0708	0,20	0,79	0,0157	0,0040
14	45	„	Dechaney	„	„	0,9969	„	7,82	2,46	0,62	0,0396	0,19	0,91	0,0089	0,0047
15	46. 47	„	—	„	„	0,9960	„	8,56	2,59	0,52	0,0690	0,19	0,86	0,0145	0,0057
16	49. 50	Rüdesheim	Bein und Kiesel	—	„	0,9956	„	8,68	2,43	0,56	0,0674	0,19	0,91	0,0120	0,0051
17	51	„	Bischofsberg	—	„	0,9977	„	8,53	2,87	0,53	0,0655	0,22	1,07	0,0134	0,0062
18	52	„	„	—	„	0,9972	„	8,43	2,73	0,53	0,0642	0,21	1,08	0,0134	0,0059
19	53	„	Rottland	—	„	0,9955	„	9,27	2,67	0,44	0,0600	0,21	1,11	0,0143	0,0063

20	54. 58	Rüdesheim	Ramstein und Engerweg	—	Riesling	0,9986	„	7,36	2,76	0,55	0,0560	0,22	0,95	0,0023	0,0078
21	55	„	Hinterhaus	—	„	0,9961	„	8,89	2,81	0,45	0,0696	0,23	1,10	0 0133	0,0072
22	56	„	Rosengarten	—	„	0,9956	„	8,50	2,40	0,51	0,0680	0,22	0,77	0,0138	0,0060
23	57. 59	„	Engerweg	—	„	0,9970	„	8,90	2,82	0,55	0,0396	0,21	1,21	0,0118	0,0108
24	60	„	Berg	—	„	0,9958	„	9,38	2,77	0,39	0,0654	0,24	1,08	0,0137	0,0068
25	61	„	„	—	„	0,9969	„	8,46	2,68	0,51	0,0672	0,18	0,99	0,0050	0,0100
26	62	„	„	—	„	0,9975	„	7,29	2,58	0,44	0,0228	0,21	1,06	0,0152	0.0055
27	63	„	Berg Zollhaus	—	„	0,9964	„	9,84	3,04	0,45	0,0758	0,18	1,13	0,0360	0,0080
28	65	„	Wilgert	—	„	0,9995	„	9,06	3,65	0,55	0,0680	0,27	1,39	0,0070	0,0063
29	66. 67. 68	„	—	—	„	0,9961	„	8,46	2,45	0,40	0,0828	0,20	0,84	0,0157	0,0042
30	69	„	Rottland	—	„	0,9943	„	9,99	2,51	0,52	0,0970	0,21	0,80	0,0136	0,0071
31	70	Assmanns-hausen	Hinterkirch	Thonschiefer	Spät-burgunder	0,9961	„	10,07	3,11	0,41	0.0701	0,31	0,74	0,0195	0,0040
32	—	„	—	„	„	0,9979	„	9,99	3,54	0,69	—	0,32	0,89	0,0152	—
33	—	„	—	„	„	0,9982	„	10,18	3,56	0,67	—	0,29	0,96	0,0152	—
34	73	Lorch	Bodenthal	Schiefer	Oesterr.	0,9932	„	10,43	2,65	0,58	0,0370	0,16	0,95	0,0166	0,0280
				Maxima . . .		1,0000	—	10,43	3,65	0,72	0,0828	0,36	1,39	0,0360	0,0170
				Minima . . .		0,9932	—	5,94	2,21	0,36	0,0228	0,16	0,74	0,0023	0,0017
				Mittel		0,9969	—	8,39	2,70	0,58	0,0640	0,22	0,96	0,0136	0,0072

Verhältniss von Alkohol zu Glycerin.

Maximum . . . . 100 : 17,37
Minimum . . . . 100 : 7,34
Mittel . . . . 100 : 12,46

1) Die correspondirenden Mostnummern beziehen sich auf die im Band 80 dieser Zeitschrift mitgetheilten Mostuntersuchungen.
2) Trauben gefroren gekeltert, Mostgewicht 127 0.
3) Trauben vom Boden aufgelesen, nachdem der Schnee weggegangen war.

Weinbaubezirk: Rheingau (incl. Maingau).

b) Moste. (Prof. Dr. R. Fresenius, Prof. Dr. E. Borgmann, Dr. W. Fresenius.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) bei 15° C.	Zucker titrimetrisch mit Fehling'scher Lösung (berechnet als Dextrose) ‰	Freie Säure, auf Weinsäure berechnet ‰	Polarisation im 200 mm Rohr ° Wild
1	Hochheim	Königliche Domäne Domdechaney	Lettiger bündiger Boden der Diluvialformation	—	Riesling	85	—	—	—
2	"	—	Sand	3.—6. Nov.	Oesterreicher	73	15,51	7,87	— 7,6
3	"	—	"	"	"	72	15,17	7,65	— 7,3
4	"	—	Lehm und Kies	"	Gemischt	68,5	14,61	7,72	— 7,3
5	"	—	Letten	"	Riesling	73,5	15,26	8,32	— 7,6
6	"	—	"	"	"	67	14,75	10,20	— 6,5
7	"	—	Sand	"	Gemischt	67	14,07	8,10	— 6,6
8	"	—	Kies	"	Riesling	67	14,05	8,17	— 6,6
9	Erbenheim	—	Kies und Letten	31. October	Oesterreicher u. Kleinberger	66,5	13,63	8,40	— 6,7
10	Massenheim	—	Letten	3. Nov.	Oesterreicher	63,5	12,99	9,07	— 6,3
11	Wiesbaden	Königl. Domäne Neroberg	Grauer blättrig. Thonschiefer	--	Riesling	65	—	—	—
12	"	—	Kies und Lehmboden	3. Nov.	1/2 Riesling, 1/2 Oesterreicher	65,0	13,09	8,32	— 6,0
13	Eltville	Engerweg	Schwerer Lehm	"	Oesterreicher u Riesling	69,5	14,76	9,30	— 7,6
14	"	Münch und Hannach	Kies und Letten	4. Nov.	Riesling	73,5	15,14	10,12	— 7,3
15	"	Grosses Langenstück	Letten	4.—5. Nov.	"	72	14,60	10,05	— 7

16	Hattenheim	Königl. Domäne Steinberg	Stark thonhaltig. Lehmboden mit Geröllsteinen	—	Riesling	80	—	12,30	—
17	„	Königl. Domäne Schützenhaus	Lehm	—	„	87	—	11,20	—
18	„	Königl. Domäne Engelmanns Berg	—	—	„	86	—	10,50	—
19	Johannisberg	—	Kiesiger Lehm	3.—6. Nov.	Riesling und Sylvaner	70	14,54	10,65	— 7
20	„	—	Thonschiefer	4.—5. Nov.	Riesling	80	16,66	10,80	— 7,6
21	„	—	Lehmiger Kiesboden	9.—10. Nov.	Riesling und Oesterreicher	70	14,49	10,57	— 7,3
22	„	—	Thonschiefer und Lehmboden	11.—12. Nov.	Riesling	70	14,26	12,60	— 6,6
23	Eibingen	Böhl	Kiesiger Lehm	2. Nov.	Riesling und Sylvaner	83,5	17,42	9,60	— 8,3
24	„	Dechaney	„	„	Riesling, etwas Sylvaner	75	15,65	11,70	— 7,3
25	„	Flecht	„	3. Nov.	Sylvaner	94,5	19,87	9,00	— 9,7
26	„	Stockerpfad und Wüst	„	„	Riesling und Sylvaner	80,5	16,48	10,05	— 7,6
27	Rüdesheim	Bein	Lehm u. Letten	5. Nov.	Riesling	83	17,20	10,42	— 8,4
28	„	„	„	„	„	79	16,73	10,95	— 8,0
29	„	Kiesel	Schwerer Letten	4. Nov.	„	83,5	17,12	10,04	— 8,6
30	„	Bischofsberg	Schwerer Thon und Letten	6. Nov.	„	81	16,56	12,15	— 8,1
31	„	Rottland und Wilgert	Thonschiefer	8. Nov.	„	96,5	20,80	10,42	— 10,3
32	„	Hinterhaus	Letten u. Thonschiefer	6. Nov.	„	91,5	19,25	11,77	— 9,6
33	„	Rosengarten	„	8. Nov.	„	87	17,32	10,80	— 9,2

Weinbaubezirk: Rheingau (incl. Maingau).

b) Moste. (Prof. Dr. R. Fresenius, Prof. Dr. E. Borgmann, Dr. W. Fresenius.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) bei 15° C.	Zucker titrimetrisch mit Fehling'scher Lösung (berechnet als Dextrose) %	Freie Säure, auf Weinsäure berechnet ‰	Polarisation im 200 mm Rohr ° Wild
34	Rüdesheim	Engerweg und Neuweg	Kiesiger Lehm	6. Nov.	Riesling	75,5	15,27	9,22	— 7,7
35	„	Berg, Eisenenger und Burgweg	„	9. Nov.	„	93	19,43	9,45	— 9,5
36	„	Berg, Zollhaus, Stompfenort und Brunnen	„	„	„	95	19,76	9,30	— 9,8
37	„	Berg	Thonschiefer	„	Riesling, Orleans u. blau. Trollinger	81	16,42	10,72	— 8
38	Lorch	—	„	8.—11. Nov.	Oesterreicher	78	16,66	7,42	— 8,3
39	„	—	„	6.—7. Nov.	Riesling und Kleinberger	85,5	17,36	8,92	— 9,3
40	Braubach	—	„	4. Nov.	„	68,5	14,64	8,92	— 6,5
41	Ob.-Lahnstein	—	„	„	„	81	16,48	7,80	—

	Maximum:	Minimum:	Mittel:[1]
Grade Oechsle	96,5°	63,5°	77,89°
Zucker	20,80 %	12,99 %	16,05 %
Säure	12,15 ‰	7,65 ‰	9,75 ‰

[1]) Hinsichtlich der Gültigkeit der Maximal-, Minimal- und Mittelwerthe bemerken wir, dass dieselben bei dem im Allgemeinen sehr geringen Ertrage des Jahres 1891 sich nur auf eine viel kleinere Anzahl von Proben erstrecken wie sonst und deshalb kein so zutreffendes Durchschnittsbild geben.

Weinbaubezirk: Mosel- und Saargebiet.

a) Weine. (Prof. Dr. R. Fresenius, Prof. Dr. E. Borgmann, Dr. W. Fresenius.) *Jahrgang 1890.*

Lfde. Nummer	Correspondirende Mostnummer [1])	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Spec. Gewicht bis 15° C.	Polorisation ° Wild	Weingeist g	Extract g	Freie Säure, als Weinsteinsäure berechn. g	Flücht. Säure, als Essigsäure berechnet g	Mineralstoffe g	Glycerin g	Schwefelsäure (SO_3) g	Schweflige Säure (SO_2) g
1	8	Graach	Josephshof	Schiefer	Riesling	0,9965	± 0	7,42	2,12	0,56	0,074	0,20	0,70	0,0115	0,0088
2	9	„	„	„	„	0,9959	„	8,06	2,19	0,62	0,074	0,17	0,81	0,0102	0,0047
3	13	Casel	Geringe Lage	„	„	0,9968	„	6,89	2,22	0,79	0,0492	0,17	0,66	0,0418	0,0079
4	14	„	Beste Lage	„	„	0,9960	„	7,52	2,26	0,90	0.1240	0,15	0,75	0,0030	0,0052
5	15	Pisport	Beste Lage	„	„	0,9967	„	7.60	2,23	0,41	0,0970	0,17	0,68	0,0117	0,0057
6	16	„	Geringere Lage	„	„	0,9958	„	7,33	2,01	0,50	0,097	0,16	0,72	0 0104	0,0091
7	—	Ruwer	Eitelsbach	„	„	0,9976	„	7,27	2,37	0,59	0,054	0,19	0,63	0,0118	0,0043
8	—	„	„	„	„	0,9979	„	7,35	2,36	0,71	0,0504	0,19	0,76	0,0109	0,0045
9	—	„	„	„	„	0.9977	„	7,62	2,47	0,86	0,0281	0,17	0,76	0,0142	0,0055
10	—	„	„	„	„	0,9958	„	7,65	2,12	0,71	0,042	0,17	0,66	0 0062	0,0068
11	21	Wawern	—	—	—	0,9973	„	6,96	2,07	0,45	0,044	0,17	0,57	0,0146	0,0048
12	22	„	—	—	--	0,9974	„	7,02	2,25	0,47	0,046	0,20	0,71	0,0145	0,0045
13	—	Oberemmel	Agritiusberg	—	—	0,9962	„	7,16	1,86	0,65	0,080	0,17	0,67	0,0060	0,0052
14	—	„	Rosenberger	—	—	0.9953	„	7,43	1,86	0,65	0,044	0,16	0,67	0,0092	0,0052
15	—	„	Rauler	—	--	0 9966	„	6,27	1,73	0,55	0,0288	0,18	0,54	0,0085	0,0072

1) Die correspondirenden Mostnummern beziehen sich auf die im Band 80 dieser Zeitschrift mitgetheilten Mostuntersuchungen.

Weinbaubezirk: Mosel- und Saargebiet.

b) Moste. (Prof. Dr. R. Fresenius, Prof. Dr. E. Borgmann, Dr. W. Fresenius.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) bei 15° C.	Zucker titrimetrisch mit Fehling'scher Lösung (berechnet als Dextrose) %	Freie Säure, auf Weinsäure berechnet ‰	Polarisation im 200mm Rohr ° Wild
1	Enkirchen	Geringe Lage	Thonschiefer	2. Nov.	Riesling	60	11,99	12,45	— 5,3
2	"	Mittellage	"	"	"	70,03	14,73	11,32	— 6,2
3	"	Gute Lage	"	"	"	77,5	16,19	10,05	— 7,5
4	"	Gute Lage	"	"	"	77,5	16,23	10,65	— 7,3
5	"	Auslese	"	3. Nov.	"	81,5	16,59	11,55	— 7
6	"	Steffansberg	"	4. Nov.	"	81,0	17,53	10,20	— 8
7	Croev	—	"	3. Nov.	"	73,0	15,31	12,37	— 7,3
8	Kinheim	—	"	4. Nov.	"	67	13,91	10,65	— 6,5
9	Machern	—	Schiefer	3. Nov.	Riesling und Weissburgunder	53	11,13	9,22	— 5
10	"	—	"	2. Nov.	Weissburgunder	58	12,30	9,00	— 6
11	Wawern a. S.	—	"	10. Nov.	Riesling	75	15,99	9,60	— 7,6
12	Oberemmel	Rauler	"	3.—4. Nov.	"	74	14,83	11,10	— 6,6
13	"	Rosenberg	"	"	"	81	16,62	8,77	— 7,6
14	Niedermenig	Herrenberg	"	"	"	78,5	16,54	8,70	— 7,1

Weinbaubezirk: Rheinpfalz.
(Dr. Halenke und Dr. Möslinger.)

Moste. **Jahrgang 1891.**

Laufende Nummer	Ge-markung	Lage	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) direct	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) corrigirt	Polarisation (Grade Drehung im 200 mm Rohr bei 15,0° C.)	100 cc enthalten g: Zucker (gewicht n. Meissl's Angaben ermittelt)	100 cc enthalten g: Davon sind Dextrose	100 cc enthalten g: Davon sind Lävulose	100 cc enthalten g: Säurefreier Nichtzucker	1000 cc enthalten: Gesammtsäure (auf Weinsäure berechnet) g	1000 cc enthalten: Acidität herrührend von: Weinstein g	1000 cc enthalten: Acidität herrührend von: Aepfelsäure u. and. Säur. (auf Aepfelsäure ber.) g	Auf Nichtzucker entfallen Grade Oechsle
1	Rhodt	mittel	27. Oct.	Oesterreicher	62,9	64,7	— 6,70	—	—	—	—	10,50	2,99	6,70	—
2	„	besser	„	Oesterreicher u. Riesling	70,7	71,9	— 7,85	—	—	—	—	9,00	3,12	5,25	—
3	Edenkoben	gering	25. Oct.	—	58,6	59,3	— 6,00	—	—	—	—	10,35	—	—	—
4	„	mittel	„	—	60,9	62,6	— 6,79	—	—	—	—	8,92	—	—	—
5	„	besser	„	—	59,4	59,5	— 6,67	—	—	—	—	8,77	—	—	—
6	„	besser	19. Oct.	2/3 Oesterr. u. 1/3 gem. Satz	63,1	63,6	— 6,87	—	—	—	—	8,85	—	—	—
7	Maikammer	mittel	21. Oct.	Oesterreicher	58,2	62,1	— 5,99	—	—	—	—	10,95	—	—	—
8	„	besser	„	Oesterreicher	67,5	69,0	— 7,09	—	—	—	—	10,35	—	—	—
9	„	gering	„	2/3 Oesterr. u. 1/3 Gutedel	69,4	71,4	— 7,55	—	—	—	—	9,40	—	—	—
10	Hambach	gering	19. Oct.	1/2 Oesterr. u. 1/2 Riesling	64,1	65,0	— 7,33	—	—	—	—	8,10	2,84	4,69	—

Moste.

Weinbaubezirk: Rheinpfalz.
(Dr. Halenke und Dr. Möslinger.)

Jahrgang 1891.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) direct	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) corrigirt	Polarisation (Grade Drehung im 200 mm Rohr bei 15,0° C.)	100 cc enthalten g: Zucker (gewichtl. u. Meissl's Angaben ermittelt)	Davon sind Dextrose	Davon sind Lävulose	Säurefreier Nichtzucker	1000 cc enthalten: Gesammtsäure (auf Weinsäure berechnet) g	Acidität herrührend von: Weinstein g	Acidität herrührend von: Aepfelsäure u. and Säur. (auf Aepfelsäure ber.) g	Auf Nichtzucker entfallen Grade Oechsle
11	Hambach	mittel	19. Oct.	2/3 Oesterr. u. 1/3 Riesling	71,6	73,6	— 8,21	—	—	—	—	8,25	—	—	—
12	„	besser	„	1/2 Oesterr. u. 1/2 Riesling	71,7	72,7	— 8,51	—	—	—	—	7,95	2,50	4,86	—
13	Mussbach	gering	21. Oct.	Ueberwiegend Oesterreicher	54,6	55,7	—	—	—	—	—	8,50	—	—	—
14	„	mittel	„	„	56,0	57,4	—	—	—	—	—	8,30	—	—	—
15	„	gut	„	„	65,6	66,1	—	—	—	—	—	7,50	—	—	—
16	Meckenheim	mittel	24. Oct.	—	61,0	61,0	—	—	—	—	—	9,10	—	—	—
17 (62 i. Vorj.)	Ruppertsberg	mittel Pfortegarten	30. Oct.	Riesling	73,2	73,2	— 8,02	15,57	7,34	8,23	2,77	10,20	2,31	7,04	14,8
18	Forst	—	26. Oct.	—	73,3	77,6	— 8,26	—	—	—	—	6,75	—	—	—
19	„	gering	22. Oct.	1/2 Oesterr. u. 1/2 Riesling	81,9	82,2	— 9,49	—	—	—	—	8,17	2,71	4,86	—
20	„	mittel	„	Riesling	90,8	90,8	— 10,94	—	—	—	—	7,80	1,84	5,32	—
21	„	—	26. Oct.	—	91,1	93,7	—	—	—	—	—	7,80	—	—	—
22	„	beste	22. Oct.	Riesling	94,5	94,5	— 10,92	22,66	10,94	11,73	1,54	8,25	2,15	5,36	9,5

23	Wachenheim	—	26. Oct.	—	67,6	67,6	— 7,47	—	—	—	—	7,60	—	—	—
24	„	—	„	—	67,1	67,1	— 7,60	—	—	—	—	7,40	—	—	—
25 (63 i. Vorj.)	„	mittel	24. Oct.	Oesterreicher	68,0	70,3	— 7,82	—	—	—	—	6,52	2,61	3,49	—
26 (61 i. Vorj.)	„	Wolfsdarm	9. Nov.	2/3 Riesling u. 1/3 Oesterr.	80,8	80,8	— 9,02	18,88	9,14	9,74	1,71	7,80	1,46	5,66	10,0
27 (64 i. Vorj.)	„	Luginsland	7. Nov.	Oesterreicher	71,0	72,2	— 8,39	16,58	7,87	8,71	1,68	5,40	1,13	3,81	9,0
28	Dürkheim	mittel	25. Oct.	—	75,0	75,0	— 8,60	—	—	—	—	8,10	—	—	—
29	„	besser	26. Oct.	—	76,3	76,3	— 8,56	—	—	—	—	7,87	—	—	—
30	„	—	„	—	62,5	70,8	— 7,88	—	—	—	—	7,60	—	—	—
31	„	—	„	—	70,2	71,3	— 7,85	—	—	—	—	7,30	—	—	—
32	„	gut	22. Oct.	Tokaier u. Traminer	77,6	79,7	—	—	—	—	—	7,20	—	—	—
33	„	mittel	28. Oct.	—	64,1	64,2	—	—	—	—	—	6,75	—	—	—
34	„	gut	3. Nov.	—	82,6	82,6	— 9,16	19,68	9,61	10,07	1,48	6,50	2.13	3,90	8,75
35	„	mittel	28. Oct.	—	76,4	77,5	— 9,41	—	—	—	—	6,45	—	—	—
36	„	gut	3. Nov.	—	77,7	77,7	— 9,18	18,53	8,86	9,67	1,39	5,85	2.04	3,40	8,20
37	„	gut	22. Oct.	Oesterreicher	70,4	71,0	—	—	—	—	—	5,80	—	—	—
38	„	gespritzt	3. Nov.	—	68,4	69,0	— 6,92	—	—	—	—	6,97	1,54	4,84	—
39	„	gl. Rebstück ungespritzt	„	—	64,7	65,2	— 7,49	—	—	—	—	6,82	2,48	3,87	—

Weinbaubezirk: Rheinpfalz.
(Dr. Halenke und Dr. Möslinger.)

Moste. *Jahrgang 1891.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) direct	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) corrigirt	Polarisation (Grade Drehung im 200 mm Rohr bei 15,0° C.)	100 cc enthalten g: Zucker (gewichtl. n. Meissl's Angaben ermittelt)	100 cc enthalten g: Davon sind Dextrose	100 cc enthalten g: Davon sind Lävulose	100 cc enthalten g: Säurefreier Nichtzucker	1000 cc enthalten: Gesammtsäure (auf Weinsäure berechnet) g	1000 cc enthalten: Acidität herrührend von: Weinstein g	1000 cc enthalten: Acidität herrührend von: Aepfelsäure u. and Säur. (auf Aepfelsäure ber.) g	Auf Nichtzucker entfallen Grade Oechsle
40	Dürkheim	gespritzt	8. Nov.	Oesterreicher	75,8	75,9	—9,12	18,14	8,63	9,51	1,37	5,18	2,03	2,81	7,80
41	"	gl. Rebstück ungespritzt	"	—	78,1	78,1	—9,18	18,20	8,65	9,55	1,76	6,23	2,15	4,08	9,85
42	"	gespritzt	"	—	76,6	76,6	—9,00	18,39	8,83	9,56	1,18	6,60	2,20	3,93	7,64
43	"	gl. Rebstück ungespritzt	"	—	73,0	73,0	—8,77	17,48	8,32	9,16	1,22	5,40	2,49	2,59	7,45
44	"	gespritzt	"	—	82,0	82,0	—9,79	19,17	9,06	10,11	1,90	5,93	1,77	3,71	10,11
45	"	gl. Rebstück ungespritzt	"	—	75,5	75,5	—9,05	17,60	8,30	9,30	1,63	6,98	2,10	4,35	9,5
46	"	gl. Rebstück spät gespritzt	"	—	78,4	78,6	—9,37	18,70	8,90	9,80	1,50	5,55	1,81	3,33	8,48
47	Kallstadt	gering	26. Oct.	—	75,0	75,0	—8,10	—	—	—	—	9,30	—	—	—
48	"	mittel	"	—	78,3	78,3	—8,66	—	—	—	—	8,40	—	—	—
49	"	—	"	—	74,7	74,7	—	—	—	—	—	7,35	—	—	—
50	"	—	"	—	68,7	68,7	—	—	—	—	—	6,90	—	—	—
51	"	—	"	—	66,8	66,8	—	—	—	—	—	6,45	—	—	—

52	Kallstadt	—	26. Oct.	—	79,2	79,2	—	—	—	—	—	6,45	—	—	—
53	„	mittel	„	—	71,2	71,2	—	—	—	—	—	6,00	—	—	—
54	„	gespritzt	10. Nov.	Ueberwiegend Oesterreicher	78,6	78,6	— 9,34	18,64	8,87	9,77	1,42	7,12	1,88	4,67	8,70
55	„	gl. Rebstück ungespritzt	„	„	74,1	74,1	— 8,89	17,47	8,27	9,20	1,48	6,00	1,97	3,59	8,60
56	„	gespritzt	„	„	75,5	75,5	— 8,72	17,63	8,43	9,20	1,63	6,75	1,69	4,51	9,38
57	„	gl. Rebstück ungespritzt	„	„	75,5	75,5	— 8,39	16,97	8,12	8,85	2,18	7,88	2,28	4,99	11,88
58	„	gespritzt	„	„	82,8	82,8	— 9,32	19,38	9,36	10,02	1,61	9,07	2,38	5,97	10,13
59	„	gl. Rebstück ungespritzt	„	„	79,2	79,2	— 9,07	18,67	8,98	9,69	1,44	8,25	2,50	5,13	9,18
60 (73 i. Vorj.)	Freinsheim	Garten	30. Oct.	Riesling	74,4	74,6	—	17,16	—	—	1,40	11,25	2,95	7,41	10,10
61 (74 i Vorj)	„	besser	„	3/4 Oesterr. u. 1/4 Riesling	65,6	66,5	—	14,99	—	—	1,43	9,23	2,23	6,25	9,10
62 (76 i Vorj)	„	mittel	„	Oesterreicher u. Riesling	72,6	72,6	— 7,75	16,65	8,12	8,53	1,75	7,65	1,98	5,06	10,20
63 (78 u 79 i. Vorj)	„	besser	„	Oesterr., Riesling, Tramin. u. Gutedel	72,2	72,6	— 7,64	16,51	8,07	8,44	1,82	7,50	2,64	4,34	10,10
64 (81 i. Vorj.)	„	gut	„	Oesterreicher und etwas Traminer	75,8	76,5	— 8,78	17,84	8,55	9,29	1,54	6,60	1,80	4,28	8,50
65	Erpolzheim	gering	26. Oct.	—	64,7	64,7	— 6,63	—	—	—	—	8,80	—	—	—
66	Ellerstadt	mittel	„	—	59,3	60,3	— 5,87	—	—	—	—	9,50	—	—	—
67	Grossbockenheim	mittel	4. Nov.	2/3 Oesterr. u. 1/3 Riesling	68,5	68,5	— 7,00	—	—	—	—	10,12	2,70	6,62	—

Weinbaubezirk: Rheinpfalz.
(Dr. Halenke und Dr. Möslinger.)

Moste. **Jahrgang 1891.**

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Zeit der Lese	Traubensorte	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) direct	Spec. Gewicht (Grade Oechsle) corrigirt	Polarisation (Grade Drehung im 200 mm Rohr bei 15,0 °C.)	100 cc enthalten g: Zucker (gewichtl. n. Meissl's Angaben ermittelt)	100 cc enthalten g: Davon sind Dextrose	100 cc enthalten g: Davon sind Lävulose	100 cc enthalten g: Säurefreier Nichtzucker	1000 cc enthalten: Gesammtsäure (auf Weinsäure berechnet) g	1000 cc enthalten: Acidität herrührend von: Weinstein g	1000 cc enthalten: Acidität herrührend von: Aepfelsäure u. and. Säur. (auf Aepfelsäure ber.) g	Auf Nichtzucker entfallen Grade Oechsle
68	Grossbockenheim	besser	4. Nov.	3/4 Oesterr. u. 1/4 Riesling	78,0	78,0	— 8,47	—	—	—	—	8,85	2,84	5,36	—
69	Harxheim	mittel	28. Oct.	Oesterreicher u. Riesling	63,6	65,4	— 6,89	—	—	—	—	6,90	1,83	4,52	—
70	„	besser	„	Oesterreicher u. Riesling	67,0	67,6	— 9,17	—	—	—	—	6,15	1,30	4,33	—
71	Zell	gering	„	—	70,3	71,5	— 7,89	—	—	—	—	9,00	2,68	5,64	—
72	„	mittel	„	—	82,9	82,9	— 9,90	—	—	—	—	6,52	2,46	3,62	—
73	„	besser	9. Nov.	Traminer	86,6	86,6	— 9,69	20,64	10,05	10,59	1,65	5,92	2,21	3,31	9,20
74	Schwegenheim	mittel	20. Oct.	—	55,0	56,1	—	—	—	—	—	12,60	—	—	—
75	Speier	„	16. Oct.	—	56,5	57,3	—	—	—	—	—	13,70	—	—	—
76	„	„	23. Oct.	—	49,2	49,6	—	—	—	—	—	12,70	—	—	—
77	„	Garten	22. Oct.	—	60,9	60,9	—	—	—	—	—	11,90	—	—	—

Bemerkungen: Die bei uns zur Untersuchung gelangten 1891er Moste der Rheinpfalz bewegen sich in ihrer Zusammensetzung demnach zwischen folgenden äussersten Werthen[1]):

		Oechsle-Grade	Säure pro mille
Oberes und mittleres Gebirg:	Minimum	55,7	7,50
	Maximum	73,6	10,95
Unteres Gebirg:	Minimum	60,3	5,18
	Maximum	94,5	11,25

Von Interesse mag eine Gegenüberstellung der mittleren Zusammensetzung von sechs Mosten aus gespritzten Rebstücken und derjenigen von sechs Mosten aus nach Lage und sonstigen Bedingungen durchaus gleichen, aber ungespritzt gebliebenen Rebstücken erscheinen:

Im Mittel enthalten:	Oechsle-Grade	Polarisation	100 *cc* enthalten: Zucker	Dextrose	Lävulose	Säurefreier Nichtzucker	1000 *cc* enthalten: Gesammtsäure auf Weinsäure berechnet	Weinstein	Weinstein Acidität	Aepfelsäure etc.	Auf Nichtzucker entfallen Oechsle-Grade	Freie Weinsäure
Moste von 6 gespritzten Rebstücken	78,57	—9,21	18,56	8,86	9,70	1,52	6,77	4,99	1,99	4,27	8,96	0
Moste der 6 gleichen, ungespritzten Rebstücke	75,90	—8,89	17,73	8,44	9,29	1,62	6,79	5,64	2,25	4,12	9,41	0

In viel höherem Maasse als in der Zusammensetzung ihrer Moste unterscheiden sich die gespritzten von den ungespritzten Rebstücken hinsichtlich des Ertrages, der bei den gespritzten mindestens auf das Doppelte stieg.

Für die Berechnung der Dextrose- und Lävulosezahlen wurden folgende spec. Drehungen zu Grunde gelegt[2]):

$$\text{bei Dextrose } \alpha D_{\text{p. ca. } 10}^{15^0 \text{C.}} = +52{,}5^0 \qquad \text{bei Lävulose } \alpha D_{\text{p. ca. } 10}^{15^0 \text{C.}} = -95{,}5^0.$$

---

[1]) Unter dem früheren Vorbehalte, s. diese Weinstat. II, 1888, 22.

[2]) H. Ost, Berl. Ber. 1891, XXIV, 1686.

Weine.

Weinbaubezirk: Rheinpfalz.

(Dr. Halenke und Dr. Möslinger.)

Jahrgänge 1890 und 1891.

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Weingeist	Extract	Freie Säuren, als Weinsäure berechnet	Zucker (gewichtsanalytisch)	Mineralstoffe	Phosphorsäure	Weinstein ‰	Freie Weinsäure
Jahrgang 1890, nach viertem Abstich.												
1 (entspricht dem Moste No. 63 der vorj. Tabelle)	Wachenheim	besser	Kräftiger Lehmboden	Oesterreicher	8,71	2,00	0,469	unter 0,2	0,204	0,031	1,93	—
2 (entspricht dem Moste No. 64 der vorj. Tabelle)	"	mittel	Theilw. leichter Boden, theilw. sandiger Letten	2/3 Oesterreicher und 1/3 Riesling	9,20	2,44	0,471	"	0,262	0,052	1,31	—
Jahrgang 1891, nach zweitem Abstich.												
1 (entspricht dem Moste No. 17 der diesj. Tabelle)	Ruppertsberg	Pfortegarten	Schwerer lettiger Boden	Riesling	8,20	2,195	0,558	unter 0,2	0,248	0,046	1,91	—
2 (entspricht dem Moste No. 25 der diesj Tabelle)	Wachenheim	mittel	Lehmboden	Oesterreicher	7,47	1,943	0,447	"	0,191	0,029	2,45	—
3 (entspricht dem Moste No 26 der diesj. Tabelle)	"	Wolfsdarm	Schwerer Lehmboden	2/3 Riesling und 1/3 Oesterreicher	8,96	2,43	0,502	"	0,247	0,064	1,90	—
4 (entspricht dem Moste No. 27 der diesj. Tabelle)	"	Luginsland	Sandboden	Oesterreicher	7,88	2,11	0,397	"	0,299	0,046	1,39	—
5 (Gemisch aus den Mosten 60—64 der diesj. Tabelle)	Freinsheim	mittel und besser	Lehmboden	Vorwiegend Oesterreicher	7,81	2,03	0,505	"	0,215	0,036	—	—

Weinbaubezirk: Württemberg.

a) Moste. (Professor Gustav Abel, Chemiker der Königl. Centralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart.) *Jahrgang 1891.*

Laufende Nummer.	Gemarkung	Lage	Traubensorte	Farbe des Weines	I. Freie Säuren, auf Weinsäure berechnet ‰	II. Zucker, maassanalytisch bestimmt %	III. Alkohol g in 100 cc
1	Stuttgart	Falkert	Gemischt	roth	12,8	11,63	0
2	Stuttgart	Steinenhausen	Trollinger	„	11,8	10,87	0
3	Stuttgart	Kriegsberg	Gemischt	„	11,1	12,50	0
4	Untertürkheim	Bergwein	„	Schiller	9,6	11,91	0
5	Rohracker	—	„	roth	9,8	9,61	0
6	Stuttgart	Azenberg	Trollinger und wenig Portugieser	„	15,6	10,64	0
7	Feuerbach	Hohewart	Gemischt	„	12,4	10,87	0
8	Feuerbach	Gemischt	„	„	13,1	10,42	0
9	Feuerbach	Winterseite	„	„	12,6	9,80	0
10	Feuerbach	Lemberg, Gewand Wanne	„	„	10,6	Spur	6,93
11	Stuttgart	Röthe	„	„	10,7	11,63	0
12	Stuttgart	Koppenthal	„	„	11,2	12,82	0
13	—	—	—	„	10,0	Spur	7,40
14	Mundelsheim	Oberer Käsberg	Trollinger	„	10,5	Spur	5,87

Weinbaubezirk: Württemberg.

b) *Weine.* (Professor Gustav Abel, Chemiker der Königl. Centralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart.) ***Jahrgänge 1889—90.***

Laufende Nummer	Jahrgang	Gemarkung und Lage.	Traubensorte	Gramm in 100 cc: Alkohol	Extract	Freie Säuren, auf Weinsäure berechnet	Glycerin	Mineralbestandtheile	Phosphorsäure P_2O_5	Schwefelsäure SO_3	Polarisation	Spec. Gewicht bei 15° C.: Vor dem Entgeisten	Nach dem Entgeisten	Bemerkungen.
1	1889	Ancy a d. Mosel } Lothringen	roth	5,69	1,86	0,66	0,47	0.23	0,034	0,027	0	1,0010	1,0132	Proben aus einem Privatkeller.
2	1890	Vaux b Metz } Lothringen Berglage	„	4,94	1,85	0,65	0,48	0,23	0,048	0,017	Spur rechts	1,0005	1,0100	
3	1890	Neckarwein	„	7,33	1,92	0,62	0,58	0,24	0,029	0,024	Spur rechts	0,9968	1,0088	
4	1890	Zell	„	8,17	2,34	0,55	0,57	0,29	0,047	0,041	Spur rechts	0,9965	1,0108	
5	1890	Mundelsheim	roth, gemischt	6,64	1,86	0,63	0,46	0,24	0,050	0,026	Spur rechts	0,9970	1,0089	Proben aus der Königl. Hofkammerkellerei.
6	1890	Stetten und Kleinheppach	Portugieser, roth	9,00	2,46	0,61	0,58	0,37	0,056	0,030	Spur rechts	0,9956	1,0108	
7	1890	Untertürkheim	Trollinger, roth	8,18	2,02	0,63	0,65	0,23	0,037	0,014	Spur rechts	0,9956	1,0092	
8	1890	Eilfingen	Clevner, roth	8,53	2,70	0,56	0,58	0,33	0,080	0,024	Spur rechts	0,9978	1,0114	

Weinbaubezirk: Unterfranken.

(Prof. Dr. Medicus.)

a) Moste. *Jahrgang 1891.*

Laufende Nummer.	Gemarkung	Lage	Bodenart	Zeit der Lese	Trauben-sorte	Specifisches Gewicht (Grade Oechsle)	Zucker berechnet	Säure
1	Würzburg	Schalksberg	Muschelkalk	7. November	gemischter Satz	85,0	17,3	0,65
2	„	Stein A	„	9. „	„	76,7	15,7	0,80
3	„	Schalksberg	„	12. „	„	84,8	17,26	0,78
4	„	„	„	9. „	„	71,3	14,66	0,80
5	Rödelsee	—	Keuper	9. „	„	71,9	14,78	0,72
6	Würzburg	Stein	Muschelkalk	5. „	„	82,8	16,16	0,77
7	„	„	„	10. „	Riesling	91,7	18,56	0,72
8	„	„	„	10. „	Oesterreicher	81,0	16,5	0,61
9	„	Schlossberg	„	12. „	„	88,0	17,9	0,70
10	„	Leisten	„	11. „	gemischter Satz	85,0	17,3	0,73

Weinbaubezirk: Unterfranken.

(Prof. Dr. Medicus.)

b) Weine. *Jahrgang 1891.*

Lfde. No.	Gemarkung	Lage	Specif. Gewicht	Alkohol	Extract	Asche	Freie Säure	Polarisation	Schwefel-säure	Phosphor-säure	Glycerin.	Alkoh.: Glyc.	Flüchtige Säuren	Eingeliefert:
							1. Abstich.							
1	Würzburg	Schalksberg	0,9976	8,00	2,68	0,22	0,76	± 0	0,013	0,044	0,58	7,2	0,021	11./2. 92
2	„	Stein	0,9959	9,00	2,60	0,20	0.69	— 0,1	0,012	0,033	0,56	7,2	0,018	10 /2. 92
4	„	Schalksberg	1,0007	7,2	3,08	0,22	0,84	± 0	0,025	0,060	0,65	9,0	0,037	4 /2. 92
5	Rödelsee	—	0,9962	7,93	2,14	0,18	0,67	± 0	0,0078	0,046	0,57	7,2	0,016	4./2. 92
6	Würzburg	Stein	0,9967	8,71	2,67	0,21	0,72	± 0	0,012	0,035	0,61	7,1	0,021	4./2. 92
							2. Abstich.							
1	Würzburg	Schalksberg	0,9966	8,02	2,5	0,23	0,53	± 0	—	0,047	0,701	8,7	--	23./5. 92
2	„	Stein	0,9959	8,93	2,47	0,22	0,51	— 0,1	0,018	0,028	0,53	6,0	0,024	9./5. 92
4	„	Schalksberg	1,0004	7,27	2,98	0,22	0,32	± 0	0,033	0,057	0,59	8,1	0,042	15./4. 92
5	Rödelsee	—	0,9960	7,87	2,16	0,18	0,67	± 0	0,011	0,046	0,58	7,3	0,017	15./4. 92
6	Würzburg	Stein	0,9977	8,14	2,66	0,22	0,67	± 0	0,022	0,047	0,59	7,2	0,036	15./4. 92

Moste: NB. Das specifische Gewicht bestimmt im filtrirten Moste; Zucker berechnet nach der Klosterneuburger Tabelle; Säure titrirt in 20 *cc* mit $^1/_{10}$ Alkali.

Weine: Säure wie oben; Polarisation bestimmt mit dem grösseren Wild'schen Polaristrobometer; Schwefelsäure bestimmt in 50 *cc* Wein; Phosphorsäure in der Asche mit molybdänsaurem Ammon bestimmt; das Uebrige nach den Vereinbarungen. Flüchtige Säure wurde bestimmt im Alkoholdestillat; dann wurden mehrmals je 100 *cc* Wasser zugesetzt und wieder destillirt, bis nichts mehr überging.

Weinbaubezirk: Unterfranken.

a) Moste. (Dr. Omeis und Dr. Full.) *Jahrgang 1890.*

Laufende Nummer	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Grade Oechsle	Säure ‰
1	Würzburg	Lindlesberg	Muschelkalk	Gemischter Satz	80	9,3
2	„	Pfülben	„	„	85	7,8
3	„	Stein	„	„	90	8,8
4	„	Stein A	„	„	86	9,5
5	„	Schalksberg	„	„	86	9,1
6	„	Pfülben	„	Riesling	88	7,1
7	„	Schalksberg	„	—	91	8,5
8	Randersacker	Marsberg und Hohbug	„	Bouquettrauben	75	—
9	„	—	„	—	51	10,0
10	Würzburg	Guttenthal und Neuberg	„	—	75	9,7

Grade Oechsle: Minimum 51. Maximum 91.

Säure: Minimum 7,1 ‰. Maximum 10,0 „

Weinbaubezirk: Unterfranken.

(Dr. Omeis und Dr. Full.)

b) Weine. *Jahrgang 1891.*

Lfde. No	Gemarkung	Lage	Bodenart	Traubensorte	Alkohol-Gewicht %	Extract %	Mineral-Stoffe %	Gesammt-Säure %	Phosphorsäure %	Polarisation °C.	Reaction der Asche	Bemerkungen.
1	Würzburg	Innerer Neuberg	Muschelkalk	Gemischter Satz	9,07	2,146	0,170	0,680	0,030	± 0	alkal	—
2	„	Aeusserer Neuberg	„	„	8,50	2,256	0,188	0,730	0,028	± 0	„	—
3	„	Stein	„	„	9,07	2,308	0,180	0,820	0,025	± 0	„	—
4	Randersacker	—	„	„	5,44	1,870	0,196	0,643	0,040	— 0,2	„	—
5	Würzburg	Guttenthal u. Neuberg	„	„	7,80	2,411	0,186	0,725	0,040	± 0	„	—
6	„	Lindlesberg	„	„	8,43	2,528	0,222	0,658	0,036	± 0	„	—
7	„	Pfülben	„	„	9,07	2,431	0,167	0,710	0,028	± 0	„	—
8	„	Stein	„	„	8,57	2,670	0,185	0,580	0 040	± 0	„	—
9	„	Stein A	„	—	9,00	2,516	0,201	0,636	0,035	± 0	„	—
10	„	Schalksberg	„	—	8,43	2,656	0,222	0,908	0,039	± 0	„	—
11	Randersacker	Oberes Hohbug	„	Elben und Sylvaner	5,62	2,197	0,192	0,962	0,027	± 0	„	Von Peronospora befallen u. nicht gespritzt
12	„	Marsberg und Altenberg	„	„	5,69	2,191	0,199	0,902	0,039	+ 0,1	„	„
13	„	Marsberg und Hohbug	„	Bouquet-traube	7,00	2,132	0,164	0,784	0,034	± 0	„	Von Peronospora befallen, aber dreimal gespritzt

Hinsichtlich ihres Extract-, Alkohol- und Säuregehaltes zeigten die Weine somit folgende äusserste Grenzen:

	Minimum	Maximum
Extract	1,87 %	2,67 %
Alkohol	5,44 Gew. %	9,07 Gew. %
Gesammtsäure . . .	0,580 %	0,962 %

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

a) Moste. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. No.	Kreis	Herkunft	Spec. Gewicht (Corr. urspr.)	Zucker (Corr. urspr.)	Alkohol	Säure	Phosphorsäure
		Ober-Elsass.					
1	Mülhausen	Kötzingen	1,042 (1,050)	8,22 (9,9)	0,84	1,14	—
2	Gebweiler	Gebweiler (beste Lage)	1,089	19,04	—	0,85	0,049
3	„	Gebweiler (Nordseite)	1,068 (1,071)	13,87 (14,47)	0,3	0,97	0,034
4	„	Burgunder Most Rufach (Versuchsstation)	1,079	16,10	—	1,23	—
5	„	Rufach (Canton unterer Fergel, gespritzt)	1,0805	17,78	—	0,92	0,035
6	„	Rufach (Garten der Versuchsstation)	1,0705	16,15	—	1,16	0,049
7	„	Rufach (Canton oberer Fergel, gespritzt)	1,085	19,65	—	0,77	0,02
8	„	Rufach (oberer Fergel, ungespritzt)	1,075	16,72	—	0,89	0,033
9	„	Rufach (Canton Lützelthal)	1,074	16,28	—	—	0,031
10	„	Rufach (Canton Langzug)	1,071	15,78	—	0,94	0,022
11	„	Rufach (Canton Mattstein)	1,080	18,07	—	0,81	0,023

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

a) Moste. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. No.	Kreis	Herkunft	Spec. Gewicht (Corr. urspr.)	Zucker (Corr. urspr.)	Alkohol	Säure	Phosphorsäure
12	Gebweiler	Rufach (Waldweg, Rebstück der Versuchsstation, gespritzt)	1,081	18,2	—	0,92	0,022
13	„	Rufach (Canton Waldweg, ungespritzt)	1,0705	15,66	—	0,95	0,0435
14	„	Geberschweier	1,070 (1,085)	14,45 (17,69)	1,62	1,13	0,045
15	„	Hattstatt (geringerer Most)	1,0375 (1,067)	7,62 (13,74)	3,06	0,96	—
16	„	Hattstatt (besserer Most)	1,0375 (1,074)	7,76 (15,28)	3,76	0,98	—
17	„	Wünheim	1,0625 (1,064)	13,24 (13,66)	0,21	1,12	—
18	„	Bergholz	1,054	11,05	—	1,09	—
19	„	Bühl (geringerer Most)	1,047	9,44	—	0,99	—
20	„	Bühl (besserer Most)	1,062	13,20	—	0,91	—
21	„	Sulzmatt (besserer Most)	1,0815	18,27	—	1,16	0,033

22	Gebweiler	Sulzmatt (geringerer Most)	1,048 (1,060)	9,78 (12,16)	1,13	1,34	—
23	Colmar	Obermorschweier	1,045 (1,053)	9,74 (11,32)	0,79	1,05	—
24	„	Münster	1,0605	12,35	—	1,04	—
25	Rappoltsweiler	Bergheim (geringe Sorte)	1,0765	15,06	—	1,07	0,031
26	„	Bergheim (bessere Sorte)	1,0825	17,83	—	0,66	0,0435
27	„	Mittelweier	1,036 (1,0685)	8,11 (14,81)	3,35	0,67	—
28	„	„	1,063 (1,074)	13,58 (15,82)	1,12	0,62	—
29	„	St. Pilt (gute Sorte)	1,065 (1,094)	13,98 (19,98)	3	0,84	0,042
30	„	St. Pilt (geringe Sorte)	1,069 (1,074)	14,48 (15,48)	0,5	0,74	—
31	„	Niedermorschweier	1,077	16,55	—	0,90	0,036
32	„	Sigolsheim (geringerer Most)	1,074	16,02	—	0,70	—
33	„	Sigolsheim (besserer Most)	1,082	17,98	—	0,60	—

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

(Dr. Barth.)

a) Moste. *Jahrgang 1891.*

Lfde. No.	Kreis	Herkunft	Spec. Gewicht (Corr. urspr.)	Zucker (Corr. urspr.)	Alkohol	Säure	Phosphorsäure
			Unter-Elsass.				
1	Schlettstadt	Ittersweiler	1,0715	16,73	—	1,10	0,039
2	„	Orschweiler (besserer Most)	1,0835 (1,0855)	19,19 (19,61)	0,21	0,75	0,034
3	„	Orschweiler (geringerer Most)	1,064 (1,066)	13,16 (13,58)	0,21	1,05	0,046
4	„	Kestenholz	1,042	8,28	—	0,97	0,067
5	„	Epfig	1,065 (1,0694)	14,26 (15,20)	0,47	0,99	—
6	„	Gertweiler (gewöhnlicher Most, Zwicker)	1,062	12,35	—	0,95	—
7	„	Gertweiler (Clevner)	1,079	16,96	—	0,98	—
8	Erstein	Oberehnheim	1,0715	14,77	—	0,86	0,0544
9	Strassburg	Brumath	1,057 (1,066)	12,19 (13,99)	0,89	1,44	0,0617

10	Strassburg	Winzenheim (bei Truchtersheim)	1,063 (1,080)	13,27 (16,89)	1,81	1,09	—
11	„	Truchtersheim	1,043	8,79	—	0,95	0,025
12	„	Willgottheim (besserer Most)	1,0565	—	—	1,26	—
13	„	Willgottheim (geringerer Most)	1,0475	10,76	—	0,98	—
14	„	Kolbsheim	1,0808	17,05	—	0,91	—
15	„	Waltenheim	1,060 (1,063)	11,10 (11,72)	0,32	1,13	—
16	„	„	1,059 (1,0605)	10,82 (11,14)	0,16	1,19	—
17	Molsheim	Avolsheim (Riesling)	1,079	17,38	—	0,98	—
18	„	Avolsheim (Zwicker)	1,054 (1,068)	10,83 (13,83)	1,50	1,29	—
19	„	Boersch (Clevner, Weissweinmost)	1,042 (1,060)	8,30 (12,04)	1,87	1,40	—
20	„	Molsheim	1,0695 (1,070)	13,91 (14,13)	0,11	1,18	—
21	„	Wolxheim (Zwicker)	1,045 (1,059)	8,24 (11,12)	1,44	1,09	—
22	„	Wolxheim (Riesling)	1,0625 (1,064)	11,99 (12,31)	0,16	1,12	0,026

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

a) Moste. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1891.*

Lfde. No.	Kreis	Herkunft	Spec. Gewicht (Corr. urspr.)	Zucker (Corr. urspr.)	Alkohol	Säure	Phosphorsäure
			Lothringen.				
1	Château-Salins	Gerbécourt	1.064 (1,067)	12,92 (13,62)	0,35	1,36	0,022
2	„	Marsal	1,049 (1,068)	10,81 (14,69)	1,94	0,97	—
3	Metz	Magny (Claret)	1,0585	11,23	—	1,26	0,052
4	„	Pange (weiss)	1,041 (1,0425)	8,07 (8,39)	0,16	0,97	—
5	„	Pange (Claret)	1,0635	12,57	—	1,09	0,038
6	„	Lorry-Martigny	1,0685	13,71	—	1,30	0,035
7	„	„	1,0695	13,48	—	1,28	—
8	„	Arry	1,0685	13,60	—	1,37	0,034
9	„	Ancy (Mosel)	1,0535	10,18	—	1,30	0,028
10	„	„	1,0565 (1,058)	11,15 (11,47)	0,16	1,07	0,04
11	„	Vallières	1,058	10,48	—	1,26	0,044
12	„	Gorze (weiss)	1,070	13,07	—	1,09	0,026
13	„	Gorze (Claret)	1,060 (1,066)	11,47 (12,73)	0,63	0,95	0,049

14	Metz	Longeville	1,077	16,39	—	1,09	—
15	Diedenhofen	Nieder-Kontz	1,0553 (1,056)	10,88 (11,10)	0,11	1,19	—
16	„	„	1,054 (1,058)	10,69 (11,33)	0,32	1,25	—
17	„	Sierck	1,0515	10,36	—	1,18	—
18	Forbach	Brülingen	1,0695	13,47	—	1,25	0,029
19	Bolchen	Wallersberg	1,057 (1,058)	11,96 (12,18)	0,11	0,97	0,058

Gesammtresultat der Moststatistik.

Herbst 1891.

Ober-Elsass (33 Proben).

	Spec. Gewicht	Zucker	Säure
Maximum	1,094	19,98	1,34
Minimum	1,047	9.44	0,62
Mittel	1,071	15,66	0,96

Unter-Elsass (22 Proben).

	Spec. Gewicht	Zucker	Säure
Maximum	1,0855	19,61	1,44
Minimum	1,042	8,28	0,75
Mittel	1,066	14,01	1,03

Lothringen (19 Proben).

	Spec. Gewicht	Zucker	Säure
Maximum	1,077	16,39	1,37
Minimum	1,042	8,39	0.95
Mittel	1,060	12,37	1,17

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

b) Weine. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1889.*

Weissweine.

Lfde. Nummer	Kreis	Gemarkung	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Zucker	Polarisation (° Wild, 200 mm)	Gerbstoff	P_2O_5	Extractrest
						Ober-Elsass.							
1	Gebweiler	Rufach	1,81	0,19	7,87	0,72	0,46	0,047	< 0,1	0	0,01	0,029	1,35
2	"	"	1,74	0,20	7,93	0,75	0,56	0,12	"	0	0,01	—	1,18
3	"	"	1,754	0.18	8,93	0,74	0,52	0,10	"	0	0,005	0,036	1,23
4	Rappoltsweiler	Beblenheim	1,92	0,18	8,00	0,57	0,53	0,188	"	0	0,002	0.023	1,39
5	"	"	2,00	0,20	7,97	0,63	0,54	0,15	"	0	0,003	—	1,46
						Lothringen.							
1	Metz	Pange (Schiller)	1,87	0,23	5,69	0,60	0,55	0,04	0,09	+ 0,2	0,05	—	1,22
						Ober-Elsass.							*Jahrgang 1890.*
1	Mülhausen	Kötzingen	1,75	0,286	4,69	0,41	0,64	0,028	< 0,1	0	0,005	—	1,11
2	Gebweiler	Hattstatt	1,8	0,23	5,44	0,46	0,61	0,07	"	0	0,002	—	1,19
3	"	"	1,61	0,21	5,69	0,48	0,61	0,11	"	0	—	0,033	1,00
4	"	Geberschweier	1,81	0,23	5,56	0,42	0,59	0,061	0,125	0	0,001	0,037	1,19 (schleimig)
5	"	Bergholz	1,67	0,18	6,43	0,46	0,67	0,113	< 0,1	0	0,002	—	1,00
6	"	Sulzmatt	1,58	0,18	4,81	0,36	0,61	0,14	"	0	0,001	0,028	0,97 (Elbling)
7	"	Gebweiler (Gewann Kessler)	1,89	0,30	8,50	0,46	0,53	0,19	"	0	0,001	—	1,36
8	"	Gebweiler (Nordseite)	1,86	0,24	4,62	0,38	0,64	0,06	0,12	0	0,002	0,039	1,20
9	"	Bollweiler	1,60	0,17	4,12	0,35	0,63	0,17	< 0,1	0	0,001	—	0,97 (Elbling)

10	Gebweiler	Wünheim	1,62	0,144	5,81	0,46	0,67	0,18	< 0,1	0	0,001	—	0,95 (Elbling)
11	"	Bühl	1,86	0,27	7,20	0,35	0,45	0,061	0,12	0	0,005	—	1,39 (schleimig)
12	"	"	1,65	0,22	6,28	0,49	0,57	0,094	0,12	0	0,002	—	1,06 "
13	Colmar	Obermorschweier	1,76	0,22	4,81	0,34	0,61	0,071	< 0,1	0	0,005	—	1,15
14	"	Vögtlinshofen	1,82	0,23	5,19	0,48	0,65	0,094	< 0,1	0	0,002	—	1,17
15	"	Müuster	1,984	0,25	6,64	0,44	0,56	0,103	0,125	0	0,005	—	1,40
16	Rappoltsweiler	St. Pilt Ia	2,09	0,28	7,27	0,64	0,56	0,110	< 0,1	0	0,004	0,05	1,45
17	"	St. Pilt IIa	2,00	0,22	6,24	0,67	0,52	—	< 0,1	+ 0,06	—	—	1,48
18	"	Niedermorsch-weier	2,054	0,26	4,87	—	0,67	0,085	0,1	0	0,002	—	1,38
19	"	"	2,01	0,26	6,07	0,57	0,67	0,089	0,1	0	0,002	—	1,34
20	"	Hunaweier	2,08	0,24	6,78	0,46	0,70	0,16	0,12	0	0,001	0,044	1,36
21	"	"	1,88	0,24	6,50	0,45	0,58	0,06	0,12	0	0,005	—	1,28
22	"	Bergheim (gering)	1,87	0,25	6,00	0,41	0,63	0,12	0,12	0	0,01	—	1,22
23	"	Bergheim (gut)	2,00	0,21	7,80	0,55	0,58	0,22	0,12	0	0,005	0,036	1,40
24	"	Mittelweier	1,85	0,24	5.69	0,39	0,64	0,066	< 0,1	0	0,020	0,039	1,21
25	"	"	1,98	0,26	6,28	0,47	0,59	0,08	< 0,1	0	0,005	—	1,39
26	"	Sigolsheim	2,16	0,33	5,94	0,42	0,56	0,16	0,1	0	0,005	—	1,60
27	"	"	2,34	0,31	7,00	0,57	0,63	0,06	0,1	0	0,002	0,054	1,71
28	"	Bennweier	2,02	0,30	5,69	0,54	0 54	0,099	0,125	0	0,005	—	1,45
29	"	Beblenheim	2,02	0,21	7,87	0,63	0,70	0,16	< 0,1	0	0,001	—	1,39

Weinbaubaubezirk: Elsass-Lothringen.

b) Weine. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1890.*

Weissweine.

Lfde. Nummer	Kreis	Gemarkung	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Zucker	Polarisation (° Wild, 200 mm)	Gerbstoff	P_2O_5	Extractrest
						Unter-Elsass.							
1	Schlettstadt	Gertweiler	2,12	0,21	6,50	0,60	0,51	0,103	0,1	0	0,01	—	1,61 (Clevner schleimig)
2	„	„	1,95	0,26	5,69	0,47	0,60	0,067	< 0,1	0	0,002	—	1,35
3	„	Ittersweiler	1,94	0,26	5,19	0,55	0,61	0,089	< 0,1	0	0,002	0,047	1,33
4	„	Orschweiler	1,84	0,25	5,87	0,42	0,61	0,067	0,12	0	0,01	—	1,23
5	„	„	1,67	0,20	5,69	0,38	0,56	0,067	< 0,1	0	0,005	—	1,11
6	„	Schlettstadt	1,71	0,27	5,12	0,34	0,61	0,085	0,12	0	0,01	0,047	1,08
7	„	„	1,66	0,21	3,76	0,23	0,70	0,141	< 0,1	0	0,002	—	0,96
8	„	Kestenholz	1,94	0,25	6,64	0,74	0,70	0,075	0,125	0	0,002	—	1,17
9	„	„	2,03	0,24	5,56	0,385	0,82	0,141	< 0,1	0	0,001	—	1,21
10	„	Epfig	1,71	0,22	4,69	0,40	0,64	0,089	< 0,1	0	0,005	0,042	1,07
11	„	„	1,91	0,23	5,87	0,60	0,55	0,094	0,1	0	0,005	—	1,36

12	Molsheim	Avolsheim (Zwicker)	2,17	0,19	8,64	0,64	0,60	0,08	0,14	0	0,02	0,029	1,53
13	„	Avolsheim (Riesling)	2,08	0,21	7,73	0,61	0,51	0,10	0,14	0	0,005	0,035	1,53
14	„	Westhofen	1,88	0,18	7 07	0,44	0,56	0,16	0,1	0	0,01	—	1,32 (schleimig)
15	„	Boersch	1,97	0,2	5,44	0,45	0,79	0,13	0,1	0	0,001	—	1,08
16	„	Wolsheim (Zwicker)	1,81	0,19	5,75	0,55	0,60	0,11	< 0,1	0	0,01	0,026	1,21
17	„	Wolsheim (Riesling)	2,06	0,17	6,86	0,59	0.78	0,099	0,125	0	0,002	0,03	1,25
18	Erstein	Oberehnheim	1,98	0,39	5,44	0,56	0,74	0,30	< 0,1	0	0,004	—	1,24
19	„	„	2,14	0,24	6,71	0,60	0,65	0,19	< 0,1	+ 0,06	0,004	0,037	1,49
20	„	Düttlenheim	2,00	0,27	6,57	0,54	0,46	0,025	0,12	0	0,005	—	1,52
21	Strassburg	Willgottheim	1,73	0,17	5,56	—	0,51	0.12	< 0,1	0	0,002	0,025	1,22
22	„	Winzenheim b. Truchtersheim (bessere Sorte)	1,79	0,17	7,60	—	0,45	0,071	„	0	0,005	—	1,34
23	„	Winzenheim b. Truchtersheim (geringere Sorte)	1,66	0,18	6,14	0,59	0,59	0,11	„	0	0,002	0,036	1,07
24	„	Waltenheim	1,81	0,19	6,14	0,44	0,54	0,11	„	0	0,002	--	1,37
25	„	„	1,97	0,24	6,78	0,58	0,50	0,033	„	0	0,003	—	1,47
26	„	Brumath	1,98	0,24	7,20	0,67	0,63	0,14	„	0	0,015	--	1,35
27	„	„	1,81	0,24	7,07	0,71	0,65	0,07	0,125	0	0,010	—	1,13

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

(Dr. Barth.)

b) Weine. *Jahrgang 1890.*

Weissweine.

Lfde. Nummer	Kreis	Gemarkung	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Zucker	Polarisation (o Wild, 200 mm)	Gerbstoff	P_2O_5	Extractrest
						Lothringen.							
1	Château-Salins	Salonnes (Vin gris)	1,99	0,24	6,50	—	0,63	0,075	< 0,1	—	0,005	0,049	1,36
2	„	„	1,87	0,17	8,40	—	0,57	0,146	< 0,1	—	0,001	0,034	1,30
3	Metz	Longeville (Claret)	1,72	0,17	6,21	0,50	0,69	0,16	< 0,1	—	0,002	0,029	1,03
4	„	Scy (Claret)	2,37	0,21	7,27	0,65	0,94	0,13	0,175	—	0,005	0,017	1,35
5	„	Vallières	1,56	0,17	5,99	0,48	0,60	0,08	0,1	—	0,002	—	0,96
6	„	Arry	2,14	0,13	6,78	0,69	1,10	0,062	< 0,1	—	—	0,040	1,45
7	Diedenhofen	Ob.-Gentringen	1,85	0,22	6,36	0,47	0,60	0,08	< 0,1	—	0,005	—	1,25
8	„	Sierck	2,66	0,19	5,37	0,47	0,76	0,08	0,1	—	0,002	0,031	1,90
9	„	Nieder-Kontz	2,22	0,19	5,81	0,60	1,02	0,094	< 0,1	—	0,002	—	1,12
10	„	„	2,22	0,17	5,75	0,64	0,98	0,085	0,1	—	0,001	—	1,24

Uebersicht.

Weissweine, Jahrgang 1890.

Ober-Elsass (30 Proben).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Phosphorsäure
Maximum	2,34	0,33	8,50	0,67	0,70	0,22	0,02	0,054
Minimum	1,58	0,17	4,12	0,34	0,45	0,03	0,001	0,028
Mittel	1,89	0,24	6,16	0,48	0,60	0,11	0,004	0,037

Extractrest: Maximum 1,60 *g* in 100 *cc*; Minimum 0,95 *g* in 100 *cc*; Mittel 1,27 *g* in 100 *cc*.

Unter-Elsass (27 Proben).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Phosphorsäure
Maximum	2,17	0,39	8,64	0,74	0,82	0,30	0,01	0,047
Minimum	1,66	0,17	3,76	0,23	0,45	0,033	0,001	0,025
Mittel	1,89	0,23	6,14	0,53	0,63	0,11	0,006	0,032

Extractrest: Maximum 1,61 *g* in 100 *cc*; Minimum 0,96 *g* in 100 *cc*; Mittel 1,28 *g* in 100 *cc*.

Lothringen (10 Proben).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Phosphorsäure
Maximum	2,66	0,24	8,40	0,69	1,10	0,16	0,005	0,049
Minimum	1,56	0,13	5,40	0,50	0,57	0,062	0,001	0,017
Mittel	2,11	0,19	6,44	0,56	0,74	0,099	0,0025	0,033

Extractrest: Maximum 1,90 *g* in 100 *cc*; Minimum 0,96 *g* in 100 *cc*; Mittel 1,29 *g* in 100 *cc*.

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

(Dr. Barth.)

b) Weine. *Jahrgang 1890.*

Rothweine.

Lfde. Nummer	Kreis	Gemarkung	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Zucker	Polarisation (° Wild, 200 mm)	Gerbstoff	P_2O_5	Extractrest
						Ober-Elsass.							
1	Gebweiler	Rufach	1,79	0,18	7,53	0,55	0,64	0,15	< 0,1	0	0,08	0,028	1,15
						Unter-Elsass.							
1	Strassburg	Winzenheim b. Truchtersheim (gute Sorte)	2,36	0,24	7,2	0,71	0,64	0,052	> 0,1	0	0,05	0,041	1,62
2	„	Quatzenheim	2,15	0,21	7,07	0,57	0,53	0,094	0,14	—	0,02	0,03	1,58
						Lothringen.							
1	Château-Salins	Vic	2,31	0,25	6,14	0,59	0,76	0,15	0,125	0	0,1	0,031	1,52
2	„	„	2,55	0,24	6,00	0,61	1,08	0,19	0,125	0	0,05	—	1,44
3	„	Salonnes	2,21	0,25	5,56	0,4	0,75	0,15	0,1	0	0,02	0,02	1,46
4	„	Marsal	1,99	0,19	6,64	0,54	0,66	0,085	0,1	0	0,05	0,037	1,33
5	„	„	1,80	0,21	5,5	0,47	0,60	0,08	< 0,1	0	0,1	—	1,20
6	„	Gerbécourt	2,80	0,33	5,19	0,6	0,87	0,067	0,18	+ 0,13	0,05	0,048	1,85
7	Metz	Longeville	2,15	0,29	5,75	0,54	0,43	0,08	< 0,1	0	0,05	—	1,72
8	„	Gorze	1,93	0,22	7,6	0,62	0,48	0,07	0,1	0	0,05	—	1,45
9	„	„	1,97	0,21	7,6	0,62	0,5	0,09	0,1	0	0,05	0,029	1,47
10	„	Vallières	1,92	0,27	5,06	0,42	0,5	0,06	0,13	0	0,05	—	1,39
11	„	Magny	1,96	0,24	6,21	0,52	0,62	0,1	0,1	0	0,01	—	1,34
12	„	Pange	1,93	0,31	5,25	0,43	0,43	0,03	0,1	0	0,04	—	1,50
13	„	Ancy	1,93	0,22	6,78	0,48	0,56	0,09	0,1	0	0,05	0,039	1,37

14	„	Ancy	1,95	0,22	6,36	0,5	0,59	0,07	0,13	0	0,05	—	1,33
15	„	Lorry-Mardigny	2,20	0,22	7,53	0,63	0,55	0,06	0,1	0	0,1	—	1,65
16	„	„	2,08	0,16	8,43	0,82	0,54	0,06	0,14	0	0,01	—	1,50
17	„	Arry	1,84	0,19	6,14	0,65	0,56	0,053	< 0,1	0	0,05	—	1,28
18	Bolchen	Wallersberg	2,05	0,24	6,14	0,62	0,75	0,075	< 0,1	0	0,1	—	1,30
19	„	„	2,68	0,27	6,14	0,66	0,46	0,023	0,13	0	0,01	—	2,19
20	Forbach	Brülingen	2,17	0,25	7,4	0,65	0,53	—	0,15	0	0,1	0,04	1,59
21	„	„	2,13	0,22	7,93	0,91	0,54	—	< 0,1	0	0,1	—	1,59
22	Diedenhofen	Ober-Gentringen	2,18	0,28	5,69	0,6	0,51	0,047	0,13	0	0,1	0,046	1,64

Uebersicht.

Rothweine, Jahrgang 1890.

Elsass (im Ganzen nur 3 Weine untersucht).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Phosphorsäure
Maximum	2,36	0,24	7,53	0,71	0,64	0,15	0,08	0,041
Minimum	1,79	0,18	7,07	0,55	0,53	0,05	0,02	0,028
Mittel	2,15	0,215	7,27	0,61	0,60	0,099	0,05	0,033

Lothringen (22 Proben).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Phosphorsäure
Maximum	2,80	0,33	8,43	0,91	1,08	0,19	0,1	0,048
Minimum	1,80	0,16	5,19	0,40	0,43	0,03	0,01	0,020
Mittel	2,12	0,26	6,41	0,58	0,60	0,07	0,06	0,036

Extractrest: Maximum 2,19 *g* in 100 *cc*;
Minimum 1,20 *g* in 100 *cc*;
Mittel 1,50 *g* in 100 *cc*.

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

b) Weine. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1891.*

Weissweine.

Lfde. No.	Kreis	Gemarkung	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Zucker	Polarisation (° Wild, 200 mm)	Gerbstoff	Extractrest
					Ober-Elsass.							
1	Mülhausen	Niedermorschweiler	2,32	0,26	3,12	0,26	1,04	0,20	0,18	+ 0,08	—	1,20
2	Gebweiler	Rufach	2,70	0,25	6,64	0,64	0,94	0,44	0,45	— 0,6	—	1,46
3	„	„	2,21	0,26	5,87	0,44	0,98	0,30	0,13	+ 0,07	—	1,20
4	Colmar	Vögtlinshofen	2,68	0,304	7,60	0,57	0,95	0,44	0,12	+ 0,17	—	1,71
5	Rappoltsweiler	Bennweier	2,10	0,23	8,21	0,64	0,70	0,27	< 0,1	— 0,2	—	1,40
6	„	Ostheim	1,63	0,23	5,75	0,46	0,50	0,14	< 0,1	—	0,002	1,13
7	„	Bebelnheim	1,95	0,21	7,10	0,59	0,67	0,32	0,08	—	0,001	1,28
8	„	„	2,17	0,22	8,29	0,73	0,69	0,25	< 0,1	— 0,05	0,002	1,48
					Unter-Elsass.							
1	Schlettstadt	Schlettstadt	2,16	0,28	4,69	—	0,91	0,38	0,08	+ 0,1	—	1,25
2	„	Baldenheim	2,24	0,21	4,81	0,34	1,06	0,094	0,17	+ 0,13	0,001	1,11
3	„	„	2,10	0,15	6,00	0,51	1,02	0,14	< 0,1	+ 0,07	0,001	1,08

Lothringen.

1	Château-Salins	Vic	2,49	0,13	6,43	0,51	1,29	0,20	0,28	— 0,55	—	1,02
2	Metz	Scy	—	—	4,81	0,40	1,20	0,31	0,13	+ 0,07	—	—
3	„	„	2,25	0,20	5,06	0,41	1,12	0,32	0,12	—	—	1,11
4	Diedenhofen	Ob.-Gentringen	2,14	0,34	3,88	—	0,93	—	—	—	—	1,22

Uebersicht.

Weissweine, Jahrgang 1891.

Ober-Elsass (aus 8 Weinen).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Extractrest
Maximum	2,70	0,30	8,29	0,73	1,04	0,44	0,002	1.71
Minimum	1,63	0,21	3,12	0,26	0,50	0,20	0,001	1,13
Mittel	2,22	0,25	6,57	0,53	0,81	0,30	0,0012	1,36

Extractrest: Maximum 1,71 *g* in 100 *cc*; Minimum 1,13 *g* in 100 *cc*; Mittel 1,36 *g* in 100 *cc*.

Unter-Elsass (aus 3 Weinen).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Extractrest
Maximum	2,24	0,28	6,00	—	1,06	0,43	—	1,25
Minimum	2,10	0,15	4,69	—	0,91	0,094	—	1,08
Mittel	2,17	0,23	5,17	—	1,00	0,26	—	1,15

Extractrest: Maximum 1,25 *g* in 100 *cc*; Minimum 1,08 *g* in 100 *cc*; Mittel 1,15 *g* in 100 *cc*.

Lothringen (aus 4 Weinen).

	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Extractrest
Maximum	2,49	0,34	6,43	0,51	1,29	0,32	—	1,22
Minimum	2,14	0,13	4,81	0,40	0,93	0,20	—	1,02
Mittel	2,29	0,22	5,05	0,44	1,08	0,28	—	1,12

Extractrest: Maximum 1,22 *g* in 100 *cc*; Minimum 1,02 *g* in 100 *cc*; Mittel 1,12 *g* in 100 *cc*.

Weinbaubezirk: Elsass-Lothringen.

b) Weine. (Dr. Barth.) *Jahrgang 1891.*

Rothweine.

Lfde. Nummer	Kreis	Gemarkung	Extract	Asche	Alkohol	Glycerin	Säure	Weinstein	Zucker	Polarisation (° Wild, 200mm)	Gerbstoff	Extractrest
			Lothringen.									
1	Château-Salins	Vic	2,39	0,29	4,37	0,40	1,09	0,39	<0,1	0	0	1,20
2	Diedenhofen	Gentringen	2,93	—	4,19	—	1,05	—	—	—	—	—
3	„	Königsmachern	2,47	0,25	5,90	0,44	0,90	0,26	0,11	+0,25	—	1,56

Bemerkung: Die analytischen Untersuchungen wurden von den Assistenten der Versuchsstation, Herren Dr. Glaser und Dr. Luib ausgeführt.

Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens.

Von

Helge Bäckström.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens werden hauptsächlich zwei Methoden allgemeiner verwendet. Von denselben ist diejenige durch Wägung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat schon wegen der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniates weniger genau. Ausserdem muss man aber auch beim Erhitzen dieses Salzes behufs Ueberführung in das Magnesiumpyroarseniat sehr vorsichtig und mit äusserst langsamer Steigerung der Temperatur vorgehen, damit das entweichende Ammoniakgas nicht reducirend auf die Arsensäure einwirken und somit Verluste hervorbringen kann. Nach der zweiten Methode wägt man das Arsen als Trisulfid nach dem Trocknen bei 100°. Dabei muss wohl darauf geachtet werden, dass keine Möglichkeit zur Bildung von Pentasulfid vorhanden ist, und ferner muss der fast immer mit dem Schwefelarsen ausfallende freie Schwefel durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Da keine von diesen Methoden angenehm in der Anwendung ist, habe ich versucht, eine neue Methode auszumitteln, welche bei befriedigender Genauigkeit einfacher in der Ausführung ist. Die von mir erzielten Ergebnisse sprechen dafür, dass diese Anforderungen durch Wägung des Arsens als Arsenpentoxyd einigermaassen erfüllt werden.

Während Arsentrioxyd ziemlich flüchtig ist, hält sich das Pentoxyd bis zur schwachen Rothglühhitze; erst dann wird es zersetzt. So lange diese Temperatur nicht erreicht wird, ist also kein Verlust zu befürchten.

Bei der Analyse wird das Arsen gewöhnlich als Schwefelverbindung abgeschieden. Da diese nachher oxydirt wird, erhält man ein Gemenge von Arsensäure und Schwefelsäure. Es war daher zunächst festzustellen, ob aus einem Gemenge von Arsensäure und Schwefelsäure letztere durch Erhitzen vollständig vertrieben werden kann, ohne dass ein Verlust an Arsen eintritt.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden 0,2561 *g* reines Arsentrioxyd mit Salpetersäure oxydirt, etwas Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung eingedampft, zuletzt im Platintiegel.

Es ergab sich dabei:

As_2O_5 gefunden.	As_2O_5 berechnet.	Differenz.
0,2976 *g*	0,2975 *g*	+ 0,0001 *g*

Der Inhalt des Tiegels wurde mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und noch einmal eingedampft:

As_2O_5 gefunden.	As_2O_5 berechnet.	Differenz.
0,2973 *g*	0,2975 *g*	— 0,0002 *g*

Diese Zahlen scheinen mir die Brauchbarkeit der Methode zu beweisen.

Um aber eine Vorstellung von der Grösse der Fehler bei der Ausführung von Analysen nach dieser Methode zu bekommen, wurden folgende Versuche ausgeführt. 4,4104 *g* Arsentrioxyd wurden in Ammon gelöst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. Zu jedem Versuch wurden 50 *cc* von dieser Lösung genommen. Nach Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen wurde das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das erhaltene Schwefelarsen mit rauchender Salpetersäure nach dem unten angegebenen Verfahren oxydirt. Es wurden in 4 Versuchen die folgenden Resultate erzielt:

	As_2O_5 gefunden.	As_2O_5 berechnet.	Differenz.
1.	0,2546 *g*	0,2561 *g*	— 0,0015 *g*
2.	0,2545 «	« «	— 0,0016 «
3.	0,2565 «	« «	+ 0,0004 «
4.	0,2573 «	« «	+ 0,0012 «

Bessere Resultate dürften von den beiden anderen Methoden kaum erwartet werden können.

Bei der Ausführung der Bestimmung habe ich folgende Verfahrungsweise benutzt. In die Arsenlösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann aber auf dem Wasserbade, um die Fällung leichter filtriren und auswaschen zu können. Ist die Ausfällung vollständig, so wird die klare Lösung durch ein Filter gegossen, der Niederschlag einigemal durch Decantation und dann auf dem Filter gewaschen, darnach in ein Becherglas heruntergespült, in diesem auf dem Wasserbade eingetrocknet und endlich durch wiederholtes vorsichtiges Zusetzen kleiner Portionen rectificirter rauchender Salpetersäure oxydirt. Dasjenige Schwefelarsen, welches am Filter haftet, wird in Ammon gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft und die dabei erhaltene kleine Portion mit rauchender Salpetersäure übergossen. Sie wird dabei vollständig gelöst, wenigstens beim Erwärmen; die Lösung wird mit der Lösung der Hauptportion vereinigt. — Man kann auch

das Filter sammt dem Niederschlag in einen Tiegel eintragen und dort beide oxydiren, aber theils ist die Gasentwicklung bei der Oxydation des Schwefelarsens sehr heftig, weshalb die Operation in einem geräumigen Gefäss ausgeführt werden muss, theils dauert es recht lange, bis die bei der Oxydation des Filters entstehende Oxalsäure vollständig oxydirt wird. Nach meiner Erfahrung ist das zuerst angegebene Verfahren entschieden vorzuziehen.

Ist die Oxydation sowohl des Schwefelarsens als auch des eventuell vorhandenen Schwefels vollständig, so wird die Lösung in einem Tiegel (am besten aus Platin, um gleichmässigere Temperatur zu bekommen) abgedampft, zuerst auf dem Wasserbade, dann über einer kleinen Flamme. Hat die Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen für diese Temperatur aufgehört, so wird die Temperatur etwas gesteigert, weil die letzte Spur von Schwefelsäure energisch festgehalten wird; zuletzt wird die Flamme so viel vergrössert, als es möglich ist, ohne dass der Boden des Tiegels im geringsten zu glühen anfängt, denn wird der Boden glühend, so entsteht Verlust durch allmähliche Zersetzung des Arsensäureanhydrids. — Das Arsenpentoxyd ist hygroskopisch, obwohl lange nicht so sehr wie Phosphorpentoxyd, weshalb das Wägen etwas schnell geschehen muss. Nach dem Wägen kann man das Arsenpentoxyd mit Wasser übergiessen; es löst sich dann zu einer klaren Flüssigkeit, die der Vorsicht halber mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure zu prüfen ist.

D i e V o r t h e i l e der hier vorgeschlagenen Methode gegenüber den Methoden durch Wägen als Magnesiumpyroarseniat und als Arsentrisulfid liegen in einem schnelleren und einfacheren Verfahren. Bei der ersten der genannten Methoden fängt man gewöhnlich auch damit an, Schwefelarsen zu oxydiren, statt aber die Lösung einfach einzudampfen, muss die Arsensäure ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und einer lange dauernden Erhitzung ausgesetzt werden. Beabsichtigt man andererseits das Schwefelarsen direct zu wägen, so muss man ganz sicher darüber sein, dass dasselbe weder Arsenpentasulfid noch freien Schwefel enthält; wenn die Fällung dagegen oxydirt wird, ist dies gleichgültig.

D i e N a c h t h e i l e meiner Methode beschränken sich, soweit ich sehen kann, auf die Schwierigkeit, die richtige Temperatur zu treffen, bei der die letzte Spur von Schwefelsäure weggeht, das Arsenpentoxyd aber noch unzersetzt bleibt. Für denjenigen, der die Methode einmal benutzt hat, wird dies jedoch, wie ich glaube, keine Schwierigkeit bieten.

S t o c k h o l m, Mineralogisches Institut der Universität.

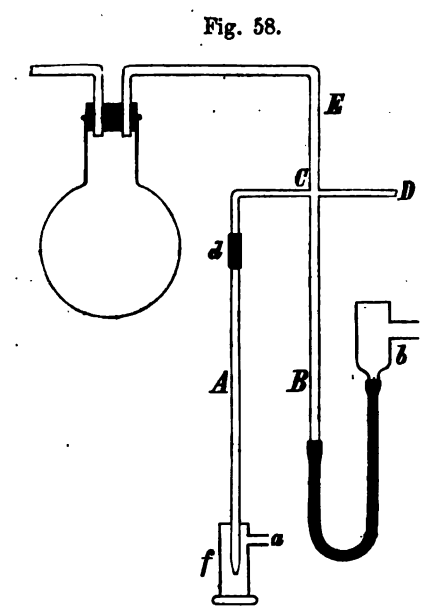
Apparat zur Reduction des Barometerstandes auf 760 Millimeter.

Von

A. W. J. Boekhout.

Der Apparat hat den Zweck, bei der fractionirten Destillation den Druck im Destillationsgefäss auf 760 *mm* zu reduciren, wenn der Barometerstand höher ist als 760 *mm*. Der in Fig. 58 abgebildete Apparat besteht aus zwei Röhren A und B, welche mittelst des Kreuzstückes C und des Kautschukschlauches d mit einander verbunden sind. Von den beiden übrigen Röhren des Kreuzstückes dient die eine D zum Zuführen von Wasser, die andere E führt zu einem Kolben, welcher mit dem Recipienten in Verbindung steht. Das Ende der Röhre A ist in ein mit einem Oberablauf a versehenes Gefäss f eingeführt. Die Röhre B ist mittelst Kautschukschlauches mit einem ebenfalls mit einem Oberablauf b versehenen verstellbaren Becherchen verbunden. Das Wasser kann also niemals höher kommen als b und a.

Fig. 58.

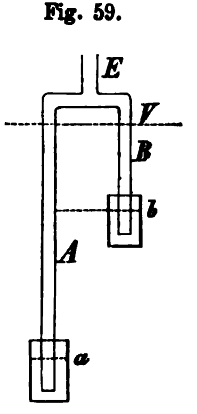


Wenn man nun die Röhre A abschliesst und bei D Wasser einführt, so strömt dies durch die Röhre B und läuft bei b aus. Die Grösse der Wassersäule ist also der verticale Abstand zwischen C und b. Dieser kann durch Verstellen des Becherchens regulirt werden. Die Röhre A dient als Luftpumpe, und ihre Wirkung gründet sich auf das Folgende. Wenn zwei mit einander verbundene nicht gleich lange Röhren A und B (Fig. 59) bis V mit Wasser gefüllt sind, so wird in A eine grössere ziehende Kraft herrschen als in B. Die Differenz dieser Kräfte ist gleich dem Gewicht der Wassersäule von b bis a. Tritt nun bei E Luft ein, so wird diese von einer Kraft gleich dem Gewicht der Wassersäule a b nach A gezogen. Wenn die Pumpe

richtig wirken soll, darf man also den Ausfluss b niemals tiefer stellen als a.

Die Pumpe dient zur Abführung der Luft, wenn man zur Verminderung des Stossens durch die zu destillirende Flüssigkeit einen Luftstrom hindurchleitet und um am Anfang eine gewisse Luftverdünnung zu erzeugen, um das Wasser in B hinaufzuziehen.

Fig. 59.



Wie gross man die anhängende Wassersäule machen muss, beziehungsweise wie gross der Abstand von C und b (Fig. 58) sein muss, kann man bequem aus folgender Formel berechnen:

$$Cb = (B - 760)\,13{,}6,$$

in welcher B den abgelesenen Barometerstand bedeutet.

Der Wasserstrom, welcher durch A hindurchgeht, kann leicht mittelst eines Schraubenquetschhahnes regulirt werden, welchen man bei d anbringt.

Landwirthschaftliche Versuchsstation zu Hoorn.

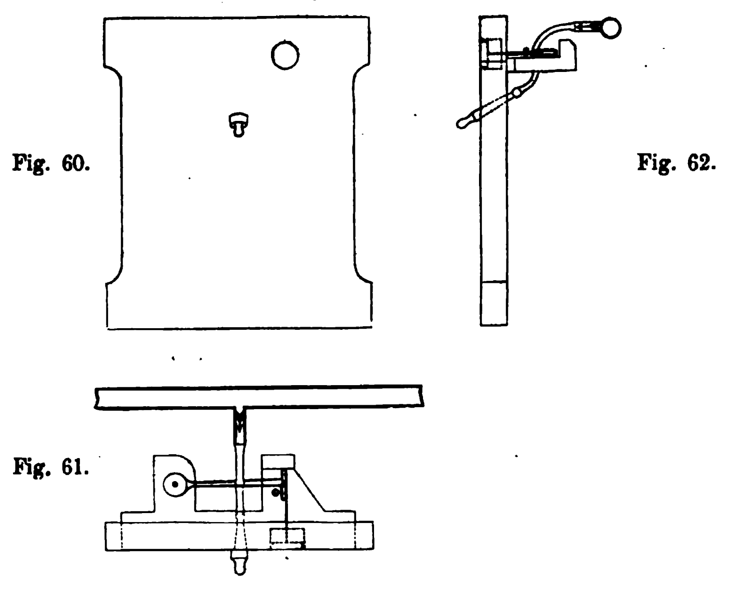
Verschluss-Vorrichtung für Schwefelwasserstoff.

Von

Heinrich Trey.

Im zweiten Hefte des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift S. 183 ist von W. Ostwald die Einrichtung eines Schwefelwasserstoffapparats zum Laboratoriumsgebrauch beschrieben worden, wie er einen solchen 1885 während seiner Thätigkeit an hiesiger Hochschule bei Eröffnung des neuen Laboratoriums einführte. Der Apparat functionirte zunächst vortrefflich, gerieth indess häufig darum in Unordnung, weil bei der grossen Menge qualitativ arbeitender Praktikanten einer Anzahl übereifriger Anfänger der reichlich vorhandene Schwefelwasserstoff nicht genügend erschien, und sie daher durch die vollständige Entfernung des Quetschhahnes ein heftigeres Zuströmen des Gases bewirken wollten. In Folge dessen entwich natürlich der sich stetig entwickelnde Schwefelwasserstoff ungenutzt, und war der zur Darstellung dienende Säurevorrath alsbald erschöpft. Alle

Maassnahmen zur Beseitigung des dadurch hervorgerufenen, jedem im Laboratorium thätigen Chemiker lästigen Ueberflusses an diesem Reagens blieben erfolglos und führten mich nach einigen vergeblichen Versuchen zu folgender Verschlussvorrichtung, welche, verbunden mit der Ostwald-schen Einrichtung, seit einigen Jahren im hiesigen Laboratorium sich vollkommen bewährt hat und zu Nutz und Frommen aller derer, die bisher durch den unvermeidlichen Schwefelwasserstoff gelitten und leiden, bekannt gegeben wird.


Fig. 60. Fig. 62. Fig. 61.

Die Verschluss-Vorrichtung besteht, wie aus den Figuren 60—62 ersichtlich, in Folgendem: Hinter der in der Vorderansicht gezeichneten, nur in Hinsicht des Schlitzes zum Abziehen des Gases, welcher aus der Mitte zu beiden Seiten der Wand verlegt ist, veränderten Rückwand eines Kolbe'schen Schränkchens befindet sich der Quetschhahn, in unzugänglicher und unverrückbarer Art befestigt. Derselbe kann nur durch Drücken auf den in einer Führung befindlichen, genau in die Vertiefung der Wand passenden Knopf des einen Schenkels des Quetschhahnes geöffnet werden. Zur Vermeidung des Abbrechens des Ansatzstückes der Glasrohrleitung ist ein Messingrohr in der Wand fest eingelassen und mit der Leitung durch den Gummischlauch verbunden. Die Rückwand des Schränkchens kann von oben eingeschoben werden

und ist dadurch leicht zugänglich für die Erneuerung des Gummischlauches und für die durch Abnutzung etwa erforderliche Reparatur der Quetschhähne. Die Glasrohrleitung liegt in dem hinter der Rückwand der Schränkchen (im hiesigen Laboratorium an Zahl 13) befindlichen Abzug und ist sowohl die Leitung wie die Rückwand durch einen quer über den Schränkchen liegenden beweglichen Deckel verschlossen. — Bei einer Frequenz, wie der des hiesigen Laboratoriums, von über 100 qualitativ arbeitenden Praktikanten und einer täglich achtstündigen Arbeitszeit genügt eine höchstens zweimal täglich stattfindende Füllung der etwa 3 Liter fassenden Flasche mit verdünnter Salzsäure, während früher fast allstündlich nachgefüllt werden musste, und braucht man den Apparat nur einmal zum Beginn eines jeden Semesters auf seine Zuverlässigkeit zu prüfen und für den Betrieb einzustellen.

Riga, Polytechnicum.

Continuirlich wirkender Saug- und Druckapparat.

Von

W. Reatz,

in Firma W. F. Noellner.

Der continuirlich wirkende Saug- und Druckapparat ist in Fig. 63 (S. 670) abgebildet. Er besteht aus zwei ganz gleichen Zinkblechgefässen, die durch einen in Oesen gesteckten Eisenstab fest verbunden sind, welcher gleichzeitig den Träger einer schaukelnden Wasserzuflussröhre bildet. Die zwei Heberröhren a und d sind einzeln in je einem Zinkgefäss angebracht. Die kürzeren Schenkel derselben enden in einer gewissen Höhe über den Böden der Gefässe, während die längeren Schenkel durch die Böden durchgehen. Ebenso befindet sich in jedem Zinkgefässe eine Wasserzuflussröhre b und c. Der obere Theil dieser Röhren ist etwas weiter als der untere, um die mit der Schaukelzuflussröhre durch dünneren festen Draht verbundenen Schwimmer aufzunehmen und diesen eventuell als Stützpunkt zu dienen. Die Röhren selbst reichen beinahe auf die Böden der Zinkgefässe.

Die in den Figuren 64 und 65 abgebildeten Ventile, die aus Glas- und Metallrohr bestehen, werden auf den oberen Böden der Zinkgefässe

mittelst Zinkblechstutzen angebracht, und zwar auf jedem derselben je ein Saug- und Druckventil. In Fig. 63 ist das Saugventil vorn, das Druckventil hinten angebracht. Die Fortleitung der Druckluft, wie auch die Verbindung mit den zu evacuirenden Gefässen geschieht mittelst eines auf die Oeffnungen der zusammengesetzten Ventile aufgelötheten Rohres, welches der Deutlichkeit halber in Fig. 63 weggelassen ist, und eines Kautschukschlauches.

Zum Ersehen des Wasserstandes in den Zinkgefässen ist an jedem derselben ein Wasserstandsrohr angebracht, deren Scalen gemeinschaft-

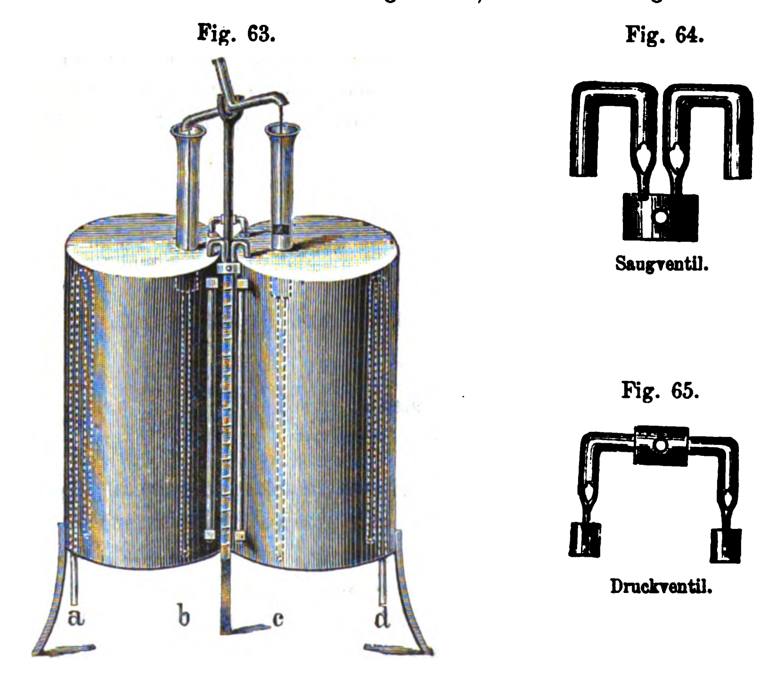


Fig. 63. Fig. 64. Fig. 65.

lich auf einem Brette so befestigt sind, dass die eine Scala von oben nach unten, die andere von unten nach oben in Centimeter getheilt ist, und hiernach der Zu- und Abfluss leichter geregelt werden kann.

Das Saugen und Drücken geschieht, indem man die auf der Schaukelzuflussröhre senkrecht aufsitzende Röhre mittelst Kautschukschlauches mit einem Wassergefäss oder der Wasserleitung verbindet und alsdann das eine Ende der Zuflussröhre etwas neigt, damit das Wasser nach einem Gefässe fliessen kann, etwa nach dem in Fig. 63 links dargestellten. Dasselbe fliesst durch b ein und verdrängt die Luft durch

das oben aufgesetzte Druckventil, da dieselbe durch Röhre a wegen Wasserabsperrung nicht durchgehen kann. Wenn dieses Gefäss links so weit mit Wasser gefüllt ist, dass sich der Schwimmer hebt, so muss auch der Punkt erreicht sein, bei welchem das Heberrohr a in Thätigkeit tritt. Durch den Schwimmer veranlasst wird sich die Schaukelzuflussröhre nach der rechten Seite neigen und der Zufluss des Wassers nach dem Behälter rechts erfolgen. Hierdurch wird dasselbe erreicht, wie vorher nach links. Durch c wird das Wasser einfliessen und durch das oben auf dem Gefässe aufgesetzte Druckventil die Luft entweichen. Aus dem Gefässe links wird während dieser Zeit durch die Heberröhre a Wasser abgesaugt und Luft durch das Saugventil nachdringen u. s. w. Durch Verlängerung der Ausflussröhre des Hebers mittelst Kautschukschläuchen lässt sich eine stärkere Wirkung des Saugens und deshalb durch möglichen stärkeren Zufluss des Wassers ein stärkerer Luftdruck erreichen, vielleicht bis zum Löthrohrgebläse tauglich.

Darmstadt, Schulstrasse 7.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Ueber die oxydirenden und entfärbenden Eigenschaften der Kohle macht Cazeneuve[1]) Mittheilungen. Bereits 1874 beobachtete A. W. von Hofmann, dass Kohle, besonders Thierkohle, ziemlich energisch oxydirend wirken kann. Eine alkoholische Lösung von Leukanilin gab, mit Thierkohle gekocht, ziemlich schnell Rosanilin. Aehnliche Beobachtungen machte Cazeneuve beim Kochen wässeriger Lösungen von α-Naphtylamin oder von Paraphenylendiamin mit Thierkohle; die erstere wird purpurroth, die zweite braun gefärbt. Die Kohle hält die Farbe fest, gibt sie jedoch an siedenden Alkohol ab.

1) Pharm. Centralhalle [N. F.] **11**, 416.

Der Gedanke, dass die oxydirenden Eigenschaften der Kohle beim Entfärben nicht ohne Einfluss sein können, lag sehr nahe. Der Verfasser hat deshalb Versuche in dieser Hinsicht angestellt. Dabei ergab sich, dass Kohle, die vorher geglüht und in einem Strom trockenen Stickstoffs abgekühlt war, ebenso wie in Kohlensäure abgekühlte Kohle, ein geringeres Entfärbungsvermögen zeigte wie an der Luft abgekühlte. Cazeneuve ist der Meinung, dass der in der Kohle zurückgehaltene Sauerstoff den Farbstoff verbrennt, wodurch die Kohle fähig wird, neuen Farbstoff aufzunehmen.

Zur Prüfung und Berichtigung der Saccharometerscala verfährt K. Ulsch[1]) in der Weise, dass er das Instrument nach Art des Senkkörpers an der hydrostatischen Wage aufhängt und für die einzelnen Scalentheile den Gewichtsverlust bestimmt, den das Instrument beim Eintauchen in reines Wasser von 14° R. bis an den betreffenden Scalentheil erfährt. Um den wahren Werth dieses Scalentheils zu erhalten, braucht man nur das Gewicht des Saccharometers durch den gefundenen Gewichtsverlust zu dividiren.

Ueber die Zusammensetzung eines zu chemischen Gefässen geeigneten Glases hat R. Weber[2]) in Ergänzung seiner früheren Arbeiten über diesen Gegenstand[3]) neuerdings Mittheilungen gemacht und ein Glas von folgender Zusammensetzung als besonders widerstandsfähig gefunden:

Kieselsäure	71,10
Thonerde	1,90
Kalkerde	9,75
Kali	6,70
Natron	10,55
	100,00.

Die Molecularverhältnisse gestalten sich folgendermaassen:

$$\begin{matrix} SiO_2 & : & CaO & : & \left\{\begin{matrix} K_2O \\ Na_2O \end{matrix}\right. \\ 7,3 & & 1 & & 1,37. \end{matrix}$$

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauw. 1890, S. 369; durch Beiblätter zu den Annalen d. Physik u. Chemie **15**, 39.

2) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **51**, 119.

3) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 419.

Das Glas blieb an der Luft und in Berührung mit Salzsäuredämpfen vollständig glänzend. Ein 100 *cc* fassender Kolben gab während sechsstündigen Kochens an Wasser 8 *mg* ab.[1])

Ein Dialysator, den Gautier[2]) angibt, besteht aus einer auf einem gemeinsamen Gestell angeordneten Reihe von Trichtern, die in der Weise mit einander verbunden sind, dass an dem unteren Ende des ersten ein aufwärts gebogenes Rohr angebracht ist, welches durch einen seitlichen, am oberen Ende angebrachten Tubulus des zweiten Trichters eingeführt wird. In gleicher Weise ist der zweite mit dem dritten Trichter verbunden und so weiter.

In die Trichter sind Filter aus Pergamentpapier eingesetzt, welche die zu dialysirende Flüssigkeit aufnehmen, während das Waschwasser durch die Trichter in langsamem Strome hindurchfliesst. Da hierbei eine sehr grosse Oberfläche zur Wirkung kommt und das äussere Wasser sich stets erneuert, so vollzieht sich die Dialyse verhältnissmässig sehr rasch.

Zur Ermittelung, bei welcher Temperatur Petroleum bereits Gase und Dämpfe entwickelt, die durch Hinzutreten von Luft Explosionsgefahr bringen können, hat A. Gawalowski[3]) folgenden Apparat construirt.

Auf einem Heizschälchen, das mit Sand, Feilspänen, Asbestmehl oder dergleichen gefüllt und von unten durch eine kleine Flamme erwärmt wird, ruht ein Schälchen, in das die zu untersuchende Substanz kommt. Darüber ist ein 8—10 *cm* langer, oben verengter Glascylinder, der an seinem unteren Ende mit drei Ausschnitten versehen ist, gestülpt. Durch zwei dieser Ausschnitte geht je ein unter dem Cylinder aufwärts gebogenes Glasrohr, von denen das eine zu einer dünnen Spitze ausgezogen und mit der Gasleitung verbunden ist. Bei Versuchen lässt man an der Spitze der Röhre ein ganz kleines Flämmchen brennen. Die andere oben erwähnte Glasröhre führt direct atmosphärische Luft zu. Sobald die Temperatur erreicht ist, bei welcher sich brennbare

---

[1]) Im Anschluss an diese Arbeit sei erwähnt, dass, in Folge der neuerdings von verschiedenen Seiten gegebenen Anregung zu chemischen Arbeiten Gefässe aus möglichst widerstandsfähigem Glase zu verwenden, von der Firma E. Leybold's Nachfolger in Cöln (Chemiker-Zeitung **16**, 73) Gefässe in den Handel gebracht werden, welche aus Glas gefertigt sind, das die von Stas angegebene Zusammensetzung besitzt (vergl. diese Zeitschrift **7**, 165).

[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **6**, 1.

[3]) Die Oel- und Fett-Industrie **9**, 466; vom Verfasser eingesandt.

Gase entwickeln, entstehen, durch die Luftzufuhr verursacht, kleine Detonationen. Die Temperatur wird an dem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer abgelesen.

Bei Bestimmung des Entflammungspunktes setzt der Verfasser auf den in diesem Falle oben offenen Cylinder einen kleinen Ansatz und darüber eine Netzkappe. Die Luft zuführende Röhre wird weggenommen und über die Netzkappe eine kleine Gasflamme gehalten, bis sich die Gase entzünden. Steht kein Leuchtgas zur Verfügung, so hilft man sich mit einem Wachskerzchen aus.

Bei einer anderen von demselben Verfasser construirten Vorrichtung, die genauer und ausserdem automatisch wirkt, wird das Oel in einem geschlossenen Kessel erhitzt, auf dessen Deckplatte sich ein Finkener-scher Brenner befindet. In dem Mischrohr dieses Brenners steigen die Petroleumdämpfe auf und mischen sich mit der durch die seitlichen Oeffnungen zuströmenden Luft. Neben der oberen Oeffnung dieser Mischröhre befindet sich ein kleines Zündflämmchen, durch welches eine Entzündung des Gasgemisches bewirkt wird, wenn eine genügende Menge Petroleumdampf vorhanden ist.

An der oberen Oeffnung des Brennerrohres ist ein kleines Häkchen angelöthet, mittelst dessen ein im Brenner befindliches Klappenventil durch einen mit salpetersaurem Ammon imprägnirten Baumwollfaden frei schwebend erhalten wird.

In dem Augenblick, in welchem die Gas- und Luftdämpfe entzündet werden, brennt der Faden ab, das Ventil wird automatisch geschlossen und verhindert ein weiteres Austreten von Petroleumdämpfen aus dem kleinen Kessel.

Präcisionswagen, die gestatten in kurzer Zeit die Wägungen auszuführen, haben A. Collot fils[1]) und Victor Serrin[2]) angegeben. Ersterer bewirkt die Raschheit der Wägungen dadurch, dass er den Schwerpunkt tief legt, so dass die Wage schnell schwingt, und compensirt die auf diese Weise scheinbar eintretende Ungenauigkeit dadurch, dass er den Zungenausschlag mit einem Mikroskop abliest, wozu er noch eine besondere Beleuchtungsvorrichtung anbringt.

Serrin schlägt vor nur bis zum Centigramm durch Auflegen von Gewichten auszuwiegen und dann zur Ermittelung der kleineren Bruch-

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **6**, 1 und 98.
2) Comptes rendus **112**, 1299.



theile den einen Wagebalkenarm mit einer kleinen sehr leichten Kette zu verbinden, wodurch ein Index an einem verticalen Maassstabe mehr oder weniger hoch geschoben wird. Mittelst eines Nonius lassen sich an diesem Maassstabe die Milligramme und Decimilligramme direct ablesen.

Auf einige photometrische Apparate, namentlich zur Anwendung für photographische Zwecke, können wir hier nur kurz hinweisen.

F. Hurter[1]) verwendet zur Messung der Intensität des diffusen Tageslichtes ein Differentialluftthermometer, bei welchem zwei geschlossene Glasgefässe in bekannter Weise durch ein U-förmiges Capillarrohr verbunden sind. In letzterem befindet sich eine Flüssigkeit, die beide Luftvolumina von einander trennt. Das eine der beiden Gefässe ist aus weissem, das andere aus rothem Glase. Letzteres absorbirt einen grossen Theil des auftreffenden Lichtes und setzt es in Wärme um, die an dem Thermometer gemessen wird.

Eine von E. Geo Ballard[2]) zum gleichen Zwecke angegebene Vorrichtung beruht darauf, dass eine mit Schwefelcalcium bedeckte Platte dem Tageslicht ausgesetzt wird, wobei überwiegend die blauen Strahlen absorbirt werden. Hierauf wird die Platte in's Dunkle gebracht und aus der Art und Dauer des Nachleuchtens ein Schluss auf die Lichtintensität gezogen.

Hurter und Driffield haben zur Messung der »Dichtigkeit« photographischer Platten das Fettfleckphotometer empfohlen, während W. M. W. Abney[3]) dagegen verschiedene Einwände erhebt. Wir können diese Abhandlungen, ebenso wie eine Entgegnung von Hurter und Driffield[4]), nur erwähnen.

Laboratoriumsapparate, wie sie in der Connecticut agricultural experiment station in Gebrauch sind, haben S. W. Johnson[5]) und seine Assistenten beschrieben.

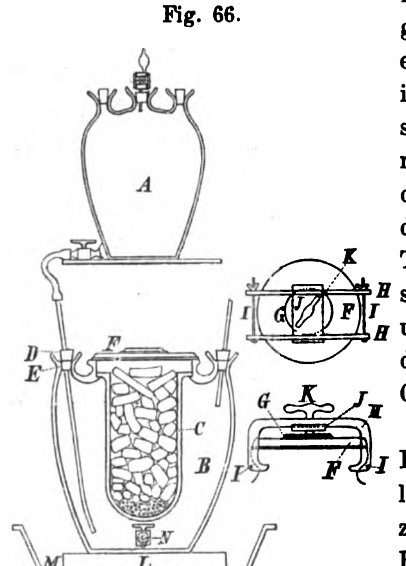
Zur Darstellung grösserer Mengen von Wasserstoff, z. B. für Feuchtigkeitsbestimmungen in Futtermitteln, haben S. W. Johnson und T. B. Osborne[5]) einen nach Kipp'schem Princip construirten

1) Journ. of the soc. of chem. industry 9, 371.
2) Journ. of the soc. of chem. industry 9, 469.
3) Journ. of the soc. of chem. industry 9, 722.
4) Journ. of the soc. of chem. industry 9, 725.
5) Journal of analytical chemistry 4, 169.



Apparat angegeben. Derselbe ist in Fig. 66 abgebildet und leicht verständlich. A und B, sowie C sind Gefässe aus säurefestem Steingut. A fasst etwa 36, B etwa 90 *l*. Das die beiden Gefässe unter einander verbindende Rohr geht durch einen Holzpfropfen D und einen Gummipfropfen E. Der hohle Raum der Tubulatur wird mit einer Mischung von Paraffin und Vaselin ausgefüllt. C ist, um ein Eindringen der Säure zu ermöglichen, mit vielen, etwa 22 *mm* weiten Löchern versehen. Auf dem Boden von C liegt eine 8—10 *cm* dicke Schicht grober Quarzkörner, und darüber in Stücken das Zink (etwa 50 Kilogramm). Die Füllöffnung von B ist durch einen gusseisernen Deckel, unter welchem eine mit der Paraffin-Vaselinmischung imprägnirte Gummischeibe liegt, verschlossen. Eine klammerartige Vorrichtung mit Schlüssel greift über den Rand des Gefässes B und drückt den Deckel fest auf dasselbe. Die Tubulaturen von A sind durch Gummistopfen verschlossen; die mittlere ist, um ein Entweichen von Salzsäuredämpfen zu verhindern, mit einem Glycerinventil versehen.

Fig. 66.



Die Entfernung zwischen A und B soll 1 *m* betragen, um einen ziemlich starken Druck des Gases zu erzeugen. Dabei steht A direct über B, so dass im Fall der Apparat einmal undicht wird, die auslaufende Säure in die unter B stehende asphaltirte gusseiserne Schüssel M fliesst.

Die Verfasser verwenden Salzsäure von 1,11 specifischem Gewicht.

Ein Apparat zum Trocknen von Futtermitteln im Wasserstoffstrom, den A. L. Winton[1]) construirt hat, besteht aus einem geschlossenen Wasserbad mit aufgesetztem Kühler, in dem das verdampfende Wasser immer wieder condensirt wird. Durch das Wasserbad gehen acht Röhren hindurch, in welche Glasröhren mit den zu

---

[1]) Journal of analytical chemistry 4, 175.

trocknenden Substanzen eingeschoben werden können. Durch diese Röhren wird ein Strom trocknen Wasserstoffgases hindurchgeleitet.[1])

Eine neue Gaswaschflasche hat S. W. Johnson[2]) construirt. Dieselbe besteht aus lauter durch Glasschliff mit einander verbundenen Theilen und ist in Fig. 67 dargestellt. Die Schwefelsäure fliesst durch Einstellen zweier Ventile p m n r tropfenweise aus zwei kugelförmigen Behältern (l), die mittelst gut eingeschliffener Glasstopfen (j) in eine, in ihren beiden Schenkeln mit Glasstückchen oder zerschnittenen Glasröhrchen gefüllte U-Röhre (h) eingesetzt sind, durch o und s in das U-Rohr. An der Biegung der U-Röhre befindet sich ein hohler abwärts gehender Röhrenansatz (d) mit eingeschmolzenen Röhrchen (e f g), die den Zweck haben, einen Theil der herabfliessenden Säure in dem Ansatz aufzunehmen, um dem eintretenden Gase den Austritt nach unten abzuschneiden. Die verbrauchte Säure fliesst in einen bei c eingeschliffenen unteren Behälter a mit Stöpsel b.

Fig. 67.

An jedem Schenkel der U-Röhre befindet sich ein Ansatzröhrchen i zum Ein-, beziehungsweise Austritt des Gases, welches die ganze U-Röhre passiren muss.

Die Gefässchen l sind mit Kappen q verschlossen. Durch geeignete Drehung dieser Kappen, der Stopfen j und der Ventile p m n r kann man den Zutritt der Luft in l, den Austritt der Säure in h und den Gasstrom durch i reguliren, respective abstellen.

Der Verfasser will durch das langsame Eintropfen der Säure ein besseres Trocknen des Gases erreichen und gibt dafür, dass dies wirklich erreicht wird, Belege, auf deren Wiedergabe wir jedoch verzichten müssen.

Einen Trockenofen zum Vortrocknen grosser Mengen von Pflanzensubstanzen haben E. H. Jenkins und S. W. Johnson[3]) construirt. Derselbe dient dazu, die bei Anbauversuchen gewonnenen Ernte-

[1]) Ein ganz ähnlicher Apparat wurde früher im hiesigen Laboratorium zur Bestimmung des Extractgehaltes im Wein benutzt. (Diese Zeitschrift 22, 46.) Vergl. auch den Apparat von Rochleder; diese Zeitschrift 6, 238.

(W. F. u. W. S.)

[2]) Journal of analytical chemistry 4, 172.

[3]) Journal of analytical chemistry 4, 184.

producte, welche, um einen richtigen Durchschnitt zu gewähren, von verschiedenen Theilen des Versuchsfeldes in nicht zu kleinen Mengen genommen werden müssen, so weit vorzutrocknen, dass sie fein gemahlen und innig gemischt werden können.

Wir müssen hinsichtlich der Einzelheiten der Einrichtung auf das Original verweisen.

Unter dem Namen Aliquotimeter beschreibt A. L. Winton[1]) eine Vorrichtung, um bei Massenanalysen von Superphosphaten von der auf 500 *cc* gebrachten Wasserlösung rasch 100 *cc* abmessen zu können. Sie besteht aus einem Trichter, an den mit einem Kautschukschlauch eine 100 *cc*-Pipette von ähnlicher Einrichtung wie die Aetherpipette von Soxhlet[2]) mittelst eines Glashahnrohres angefügt ist.

Man giesst die Superphosphatlösung in ein in den Trichter eingesetztes Filter, spült die Pipette mit den ersten Antheilen des Filtrats aus und misst dann 100 *cc* ab.

Eine Vorrichtung zur Ausführung einer grösseren Anzahl von Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl, die S. W. Johnson[3]) angibt, können wir hier nur erwähnen, da sie im Wesentlichen nur eine Combination von auf bekannten Principien beruhenden Einzeleinrichtungen ist, in ähnlicher Art wie die von Heffter, Hollrung und Morgen[4]) oder Paul Claes[5]) beschriebenen.

Ebenso müssen wir hinsichtlich eines modificirten Schultze-Tiemann'schen Apparates zur Bestimmung der Salpetersäure, den T. B. Osborne[6]) beschreibt, auf das Original verweisen.

Zur schnellen Bestimmung der Kohlensäure in Rauchgasen wird von H. Seeger und Jul. Aaron[7]) ein Apparat in Vorschlag gebracht, der darauf beruht, dass man zu dem abgemessenen Rauchgase aus einem Messgefäss so viel Cubikcentimeter Natronlauge zufliessen lässt, als Cubikcentimeter Kohlensäure in dem Gasgemisch enthalten sind.

---

[1]) Journal of analytical chemistry **4**, 178.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 626.

[3]) Journal of analytical chemistry **4**, 179.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 553.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **27**, 400.

[6]) Journal of analytical chemistry **4**, 185.

[7]) Thonindustrie-Zeitg. 1891 No. 29; durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **50**, 402.

Der Apparat ist in Fig. 68 dargestellt; a ist ein 100 *cc* fassendes Glasgefäss. Der hohle Stöpsel b desselben ist zweimal durchbohrt und kann durch entsprechende Drehung in Communication mit e und g treten oder dieselben abschliessen. Ausserdem ist in b die Bürette c eingesetzt. Jeder neue Apparat ist vor dem Gebrauch einzustellen. Zu diesem Zwecke füllt man c bis zur Marke f mit Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,25 und a mit kohlensäurefreier Luft und öffnet den Hahn der Messröhre. Hierbei fliesst eine bestimmte Menge Lauge in a und die Luft wird zusammengedrückt. Der Punkt, bis zu welchem der Flüssigkeitsspiegel fällt, wird als Anfang der Theilung angesehen. Die Messröhre wird nun wieder mit Natronlauge gefüllt und Schlauch e mit der Rauchgasquelle verbunden. Der Stöpsel muss nun mit seinen Bohrungen mit der abwärts bis auf den Boden gehenden Röhre und mit g in Verbindung gebracht werden. Durch etwa eine Minute langes, schnell zu wiederholendes Drücken der Kautschukbirne wird a mit Rauchgas gefüllt. Hierauf wird es durch Drehen des Stopfens wieder geschlossen. Man öffnet jetzt den Hahn der Messröhre und lässt unter vorsichtigem Umschwenken des Apparates so lange Lauge zufliessen, bis nach 3—4 Secunden kein Tropfen mehr kommt. Der Hahn wird nun wieder geschlossen. Die Anzahl der Cubikcentimeter gibt den Gehalt an Kohlensäure in Procenten. Der Apparat kann von dem chemischen Laboratorium der Verfasser, Kruppstrasse 6 Berlin N.W., bezogen werden.

Fig. 68.



Einen verbesserten Zersetzungs- und Absorptions-Apparat beschreibt Wilh. Thörner[1]). Der Zersetzungskolben, welcher je nach der Art der Untersuchung 200—1000 *cc* fasst, besitzt einen 350 *mm* langen, 16 *mm* weiten Hals, welcher direct mittelst Gummistopfens, mit einem passenden, leichten Glasmantel umgeben und an einem Stativ befestigt ist. In diesen Glasmantel mündet ein Wasserzu- und -abflussrohr, so dass der Hals des Kolbens einen Rückflusskühler bildet. Die

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 487.

Oeffnung des Kolbens ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In die eine Bohrung des Stopfens führt ein kleines und rechtwinkelig oder auch etwas geneigt gebogenes Kugelrohr, welches direct mit dem Absorptionsapparat verbunden wird. Die andere Bohrung ist mit einem Hahntrichterrohr versehen, dessen Ende bis fast auf den Boden des Kolbens reicht. Unter dem Hahn befindet sich ein seitlicher Stutzen zur Einführung eines gereinigten Gases, Luft, Kohlensäure, Wasserstoff und so weiter.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen, Schwefelantimon, Schwefeleisen etc., wobei durch Salzsäure zersetzt und der entwickelte Schwefelwasserstoff in einem oxydirenden Absorptionsmittel aufgefangen wird, so dass schliesslich schwefelsaurer Baryt zur Wägung kommt, verbindet Thörner den Zersetzungskolben direct mit einem Zweikugel-Absorptionsapparat. Derselbe besteht aus einem etwa 12 *mm* weiten und 350—400 *mm* langen, schwach aufwärts gerichteten Glasrohr, welches an jedem Ende mit einer aufwärts gerichteten Kugel versehen ist. Die äussere Kugel fasst 100 und die innere 150 *cc*, so dass ein Zurücksteigen der Flüssigkeit hierdurch unmöglich gemacht ist. Das Gas hat eine Flüssigkeitsschicht von etwa 350 *mm* zu passiren und nur einen ganz geringen Druck, etwa 30 *mm* Wassersäule, zu überwinden.[1])

Der Apparat kann ausser dem oben genannten Zweck auch sehr gut zur Absorption von Ammoniak bei Wasseruntersuchungen und zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, unter Austreiben des Ammoniaks mittelst eines Luftstroms, dienen. Auch zur Kohlensäurebestimmung in Mineralien und im Bier lässt sich der Apparat verwenden, wenn man die nöthigen Schutzröhren einschaltet. Die Kohlensäure wird in diesem Falle durch einen Kaliapparat absorbirt.

Einen Messapparat für Flüssigkeiten, welcher auch als Bürette dienen kann, hat Alex F. Reid[2]) construirt. Die Vorrichtung besteht aus einem einfachen Glasrohr, dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten und an der Innenseite mit einem mit Klappenventil versehenen Kork verschlossen ist. Die untere Oeffnung mit doppelt durchbohrtem Kork nimmt zwei mit Kautschukschlauch und Quetschhahn ausgerüstete Glasröhrchen auf. Das eine dieser Röhrchen ist mit dem Reservoir verbunden.

---

[1]) Das Absorptionsrohr beruht also auf ähnlichem Princip wie das von Pettenkofer zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft angegebene.

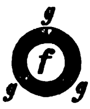
[2]) Chem. News **65**, 68.

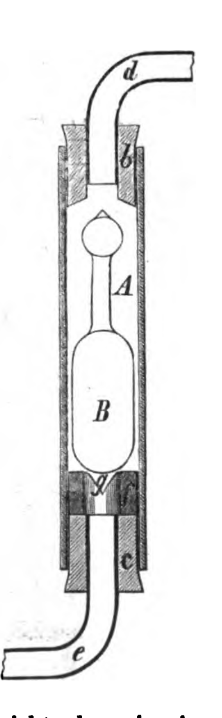
Durch Oeffnen des Quetschhahnes steigt die Flüssigkeit rasch aufwärts und schliesst das Ventil ab. Schliesst man nun den Zuflusshahn und öffnet man den zweiten Quetschhahn, so kann die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen ablaufen.

Derselbe Verfasser[1]) bringt im Anschluss an die obige Arbeit zwei Schieberconstructionen mit Scalentheilung für Büretten in Vorschlag. Wir verfehlen nicht darauf hinzuweisen.

Ein Rückschlagventil für Wasserstrahl-Luftpumpen, welches in nebenstehender Fig. 69 skizzirt ist, hat C. Haase[2]) construirt. Dasselbe besteht aus dem Rohr A mit den Gummistopfen c und b, durch welche die beiden gebogenen Röhren d und e führen. d geht nicht vollständig durch b hindurch, sondern reicht nur bis etwa 8 *mm* vom inneren Rand. Der Gummiring f besitzt drei Einschnitte g, um beim Verbinden von e mit der Pumpe Luft durchzulassen. Vermindert sich der Druck im Wasserzuleitungsrohr, so tritt Wasser in e ein, hebt den aus einem abgeschnittenen Aräometer hergestellten Ventilkörper B in die Höhe und drückt ihn gegen den Gummistopfen b, wodurch dessen Oeffnung vollständig abgeschlossen wird.

Fig. 69.





Zur Erhaltung constanter, über dem Siedepunkt des Wassers liegender Temperaturen verbindet K. Ulsch[3]) ein geschlossenes Wasserbad luftdicht durch einen Schlauch mit dem oberen Ende eines Glascylinders, welcher Wasser und darunter Quecksilber enthält. Der auf die Oberfläche des Wassers wirkende Druck drückt das Quecksilber in ein oben zu einer Kugel erweitertes Steigrohr. In letzteres mündet eine unten abgeschrägte Glasröhre, welche zu dem unter dem Wasserbade befindlichen Brenner führt. Durch ein seitliches in die Kugel mündendes Rohr wird Gas zugeführt. Der Apparat wirkt also wie ein

---

1) Chem. News **65**, 125.

2) Chemiker-Zeitung **16**, 118.

3) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1890, S. 369; durch Beibl. zu den Annalen d. Physik u. Chemie **15**, 65.

gewöhnlicher Thermoregulator. Um eine Temperatur von 110° zu erzielen, ist bei 760 *mm* Druck eine Steighöhe von 31,5 *cm* nöthig.

Ein Trockenapparat, welcher ein sehr schnelles und vollständiges Trocknen der betreffenden Substanz bewirkt, ohne dass hierbei — wie dies in gewöhnlichen Trockenschränken, z. B. bei Milch, Stärke etc.

Fig. 70.

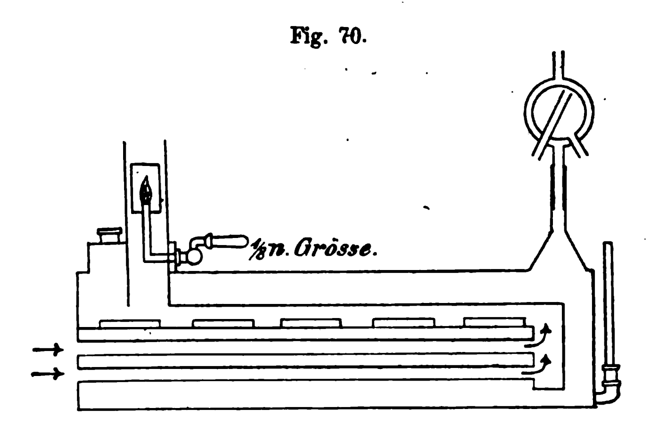
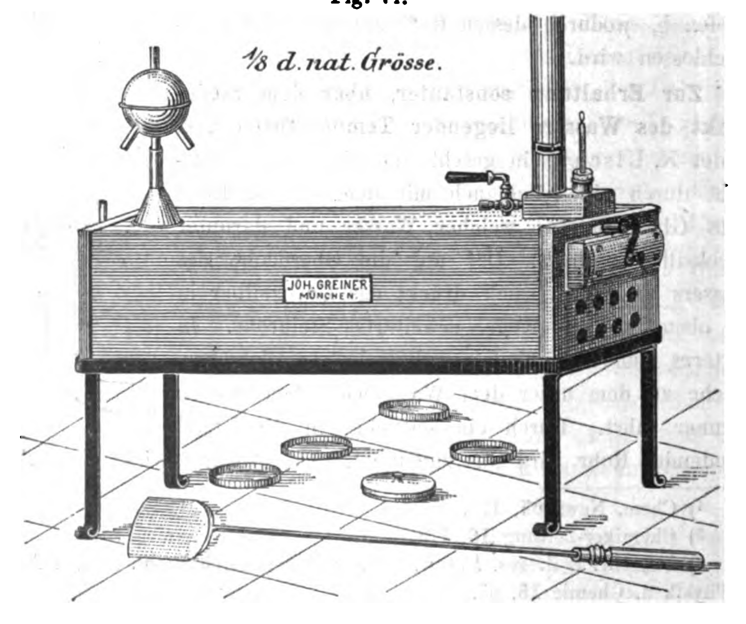


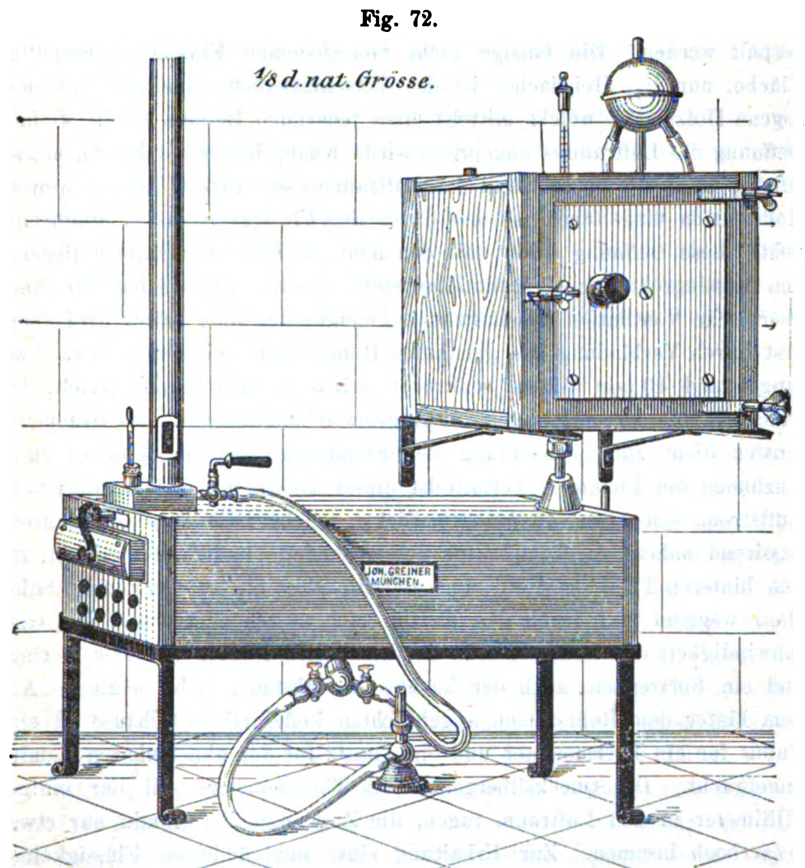
Fig. 71.



fast immer vorkommt — Veränderung (Braunwerden oder Verharzung) eintritt, hat F. Soxhlet[1]) construirt.

Er erreicht diese Vortheile dadurch, dass er entgegen den gewöhnlichen Luftbädern 1) eine gleichmässige Temperatur dadurch erzielt, dass er den Trockenraum von allen Seiten mit einer heissen Flüssigkeit umgibt und die Thür so klein wie möglich macht, 2) der zu trocknen-

Fig. 72.



den Substanz die Wärme nicht durch heisse Luft, sondern durch Leitung zuführt und 3) eine sehr starke Ventilation anbringt.

Wir lassen die Beschreibung dieses Apparates, dessen Einrichtung durch die Figuren 70 bis 72 veranschaulicht ist, fast wörtlich folgen:

---

1) Zeitschrift für angew. Chemie 1891, S. 363.

Der Trockenraum, 47 *cm* lang, 9,5 breit und nur 3,0 hoch, ist mit Ausnahme der einen Schmalseite, der Einführungsöffnung, von siedender Kochsalzlösung umgeben. Im unteren Theil des äusseren Flüssigkeitskastens befinden sich 8 Messingröhren von 15 *mm* Durchmesser, welche einerseits in eine sackartige Vertiefung an der hinteren Schmalseite des Luftraumes und andererseits in die gegenüber liegende Stirnwand des Kastens eingelöthet sind und gleichfalls von der siedenden Flüssigkeit bespült werden. Die einzige nicht von siedender Flüssigkeit bespülte Fläche, nur $^{1}/_{40}$ Heizfläche, ist das Verschlussstück, eine mit Filz bezogene Holzplatte, welche mittelst eines federnden Reibers an die kleine Oeffnung des Luftraumes angepresst wird. Knapp hinter der Einführungsöffnung ist in die obere Wand des Luftraumes ein kurzer, 40 *mm* weiter Rohrstutzen eingelöthet, welcher durch den Flüssigkeitskasten hindurchgeht; diese Oeffnung bildet mit den acht im Flüssigkeitsraume liegenden Messingröhren ein Ventilationssystem, welches allein schon für eine energische Ventilation des Luftraums genügt; der volle Effect wird aber erst durch Verbindung des genannten Rohrstutzens mit einem etwa 1 *m* langen und 40 *mm* weiten, senkrecht stehenden Messingrohr erzielt, in welchem eine kleine Flamme zur Zugverstärkung brennt. Ein Glimmerfenster dient zur Beobachtung der Flammengrösse, ein Schieber zum Anzünden der Flamme. Vermittelst dieser Anordnung erzielt man einen Luftstrom von etwa 10 *cbm* stündlich, welcher die acht Heizröhren passirend nahezu die Temperatur der siedenden Flüssigkeit annimmt, in den hinteren Theil des Luftraums eintritt, über die zu trocknende Substanz weggeht und durch den Kamin nach aussen entweicht. Die Geschwindigkeit des Luftstroms ist in den weiten Röhren nur sehr gering und ein Fortreissen, auch der leichtesten Substanz, nicht möglich. An dem hinter dem Rohrstutzen angebrachten kofferartigen Gehäuse ist ein Tubus für ein Thermometer und ein Ansatz für den abnehmbaren Kamin angebracht. Das Quecksilbergefäss des Thermometers soll nur einige Millimeter in den Luftraum ragen, die Zugflamme im Kamin nur etwa 5 *cm* hoch brennen. Zur Erhaltung eines unveränderten Flüssigkeitsstandes, beziehungsweise einer gleichen Concentration der Kochsalzlösung ist mit dem Flüssigkeitsraume ein Kugelkühler und ein Flüssigkeitsstandrohr in Verbindung. Der Apparat wird mit einer kalt gesättigten Kochsalzlösung (Siedepunkt 107^{0}) gefüllt und durch einen Bunsenbrenner erhitzt. Man hat darauf zu sehen, dass der Kühler richtig gespeist wird und der Flüssigkeitsstand, welcher wochenlang hält, derselbe bleibt.

Zum Trocknen bedient sich der Verfasser kleiner Nickel- oder Glasschälchen, von denen er den ersteren wegen rascheren Abdampfens in denselben und wegen ihres geringeren Gewichts den Vorzug gibt. Die Schälchen werden mittelst kleiner, mit Stiel versehener Schaufeln eingestellt.

Verbindet man den Dampfraum vermittelst des Röhrenansatzes, welcher den Kugelkühler trägt, mit einem doppelwandigen, isolirten, gewöhnlichen Luftbad und letzteres mit dem Kugelkühler (Fig. 72), so hat man einen Trockenschrank von 94—95°.

Mit dem Eintritt der Maximaltemperatur (welche der gleich ist, die sich beim Einstellen der leeren Schalen in den Trockenkasten nach wenigen Minuten einstellt) ist auch gewöhnlich die vollständige Austrocknung der Substanz erreicht, so dass man am Thermometer direct den Eintritt der Gewichtsconstanz ablesen kann. Der Apparat kann auch sehr leicht mit einem elektrischen Läutewerk versehen werden.

Der vorstehend beschriebene Trockenapparat wird von Johannes Greiner in München geliefert.

Wasserbäder aus Porzellan. Vor einiger Zeit hat B. Fischer[1]) die Anwendung emaillirter Wasserbäder, besonders für toxikologische Untersuchungen, vorgeschlagen. Neuerdings empfiehlt W. Dittmar[2]) Wasserbäder aus Porzellan für allgemeine Zwecke, da sie ihrer Reinlichkeit wegen den kupfernen Bädern vorzuziehen seien und ausserdem viel billiger als diese sind. Der Verfasser wendet ein cylindrisches, oben mit Einsatzringen versehenes, unten seitlich tubulirtes Gefäss an, welches auf einem Eisenstativ ruht und durch einen Ringbrenner erhitzt wird. Der seitliche Tubulus ist mittelst einer Glasröhre mit einer auf bekanntem Princip beruhenden Vorrichtung zur Erhaltung eines constanten Niveaus verbunden, aus welcher stets so viel Wasser zufliesst, als im Wasserbade verdampft.

Diese Form kann noch dadurch verbessert werden, dass man an dem cylindrischen Porzellangefäss einen rinnenförmigen Ansatz mit Ablauf nach aussen anbringen lässt. Darüber stülpt man eine dünne Glasglocke, wie sie z. B. zum Bedecken von Mikroskopen üblich sind, so um, dass sie grade in dieser äusseren Rinne steht. Lässt man von oben auf die Glasglocke kaltes Wasser fliessen, so verdichten sich an

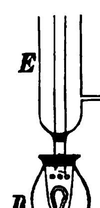
1) Vergl. diese Zeistchrift **31**, 65.
2) Chemiker-Zeitung **15**, 1467.

ihrer Innenseite die Dämpfe und fliessen durch die Rinne ab. Hierdurch wird das Abdampfen beschleunigt und die auf dem Wasserbad abzudampfende Flüssigkeit vor dem Hineinfallen von Staub geschützt.

Einen Kühler neuer Construction hat E. Greiner[1]) angegeben. Bei demselben ist ein inneres Gefäss von einem doppelten Glasmantel umgeben und steht durch zwei Stützen mit dem äusseren Mantelraum in Verbindung. Durch diesen und das innere Gefäss fliesst das Kühlwasser, während die zu condensirenden Dämpfe in den mittleren Mantelraum geleitet werden, so dass sie gleichzeitig von aussen und innen gekühlt werden.

Eine Auslaugevorrichtung für Fettbestimmungen hat F. Geisler[2]) angegeben. Dieselbe, Fig. 73, hat als besondere Vorrichtung den 12 *cm* langen Aufsatz D mit dem angeschmolzenen Gefässchen, in welchem sich ein kleiner Heber befindet. Für gewöhnliche Fälle ist diese Vorrichtung so hergestellt, dass 15 *cc* auf einmal in den Behälter C einfliessen. Die Aetherdämpfe gelangen durch die Oeffnungen des angeschmolzenen Gefässchens in den Kühler E und sammeln sich nach ihrer Verdichtung in D, von wo sie durch den Heber in den die Substanz enthaltenden Behälter C geführt werden. C ist 12 *cm* lang und hat 2,8 *cm* innere Weite; B ist 24 *cm* lang und 3,75 *cm* weit. Der Erlenmeyer'sche Kolben soll 200 *cc* fassen und muss mit einer ziemlich grossen Menge der Extractionsflüssigkeit gefüllt werden.

Fig. 73.



Zum Reinigen und Trocknen von Leuchtgas empfiehlt A. Gawalowski[3]) einen Apparat. Derselbe besteht aus einem auf einem Fuss aufgeschraubten cylindrischen Gefäss aus Messing mit einem Ansatz für die Gaszuleitung am unteren Ende. In diesem Gefäss steht auf dem Boden ein Becher und in diesen ragt mit seinem verjüngten Ende ein Glascylinder, welcher von dem Messingcylinder durch einen letzteren oben luftdicht abschliessenden Gummiring getrennt ist. Der Cylinder wird ungefähr zu zwei Drittel mit einem Präparat aus gebranntem Kalk, welcher mit

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 702.

2) The Pharm. Era 1888, S. 124; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 496.

3) Oel- und Fett-Industrie 9, 498; vom Verfasser eingesandt.

einer Lösung schwefelsauren Eisenoxyds gelöscht und dann stark getrocknet wurde, gefüllt.

Ueber diesem Präparat, das in grob gekörntem Zustande Verwendung findet, liegt, durch ein Drahtnetz getrennt, ein Gemenge von Glaspulver und saurem schwefelsaurem Natron, und über diesem, gleichfalls durch ein Sieb getrennt, eine Schicht Asbestwolle. Der obere Theil ist durch einen Kopf, an welchem sich zwei Hähne für den Austritt des Gases befinden, fest und luftdicht verschlossen.

Eine neue Form von Gaszuführungsschläuchen aus Drahtspiralen hat T. R. Almond[1]) construirt. Dieselben halten einen sehr grossen Druck aus und lassen sich stark biegen, ohne dass sie hierbei brechen.

Der dichte Schluss ist dadurch bewirkt, dass zwei Spiralen um einander gewickelt sind. Im Original sind nähere Angaben über die zweckmässigsten Formen der Metallspiralen gegeben.

Auf gleichem Princip beruhende Metallschläuche, bei denen sich zwischen beiden Spiralen eine dünne Gummischicht befindet, sind seit einigen Jahren mehrfach im Handel; dieselben bewähren sich nach unseren Erfahrungen recht gut.

Flusssäureflaschen aus Blei hat J. L. C. Eckelt[2]) an Stelle der theueren Guttaperchaflaschen für 100, 250 und 500 *g* hergestellt. Dieselben sind in Holzblöcken montirt und können nach Aufschrauben des Holzdeckels in diesen versandt werden. Ausser dem durch einen Gummistopfen zu verschliessenden Füllloch befinden sich in der Flasche noch ein kurzes und ein langes, in eine am Boden der Flasche befindliche Vertiefung reichendes Rohr. Das Füllen geschieht wie bei jedem anderen Gefäss, jedoch kann man mit dem langen Rohr einen Luftdruck-Wasserstandszeiger verbinden, und da man vorher messen kann, wie tief das Gefäss ist, so stellt man den Zufluss ab, wenn der Anzeiger die gewünschte Höhe angibt.

Zum Entleeren bedient man sich zweckmässig eines Gummiballons, den man mittelst Schlauchs an dem kurzen Rohr befestigt. Durch Zusammenpressen des Gummiballons bringt man die Flusssäure wie aus einer Spritzflasche zum Ausfliessen.

---

1) Eng. and Mining J. **50**, 651; durch Journ. of the soc. of chem. industry **10**, 35.

2) Chemiker-Zeitung **16**, R. 17 und 66.

Einen Heber zum Abziehen heisser Flüssigkeiten, oder solcher, welche schädliche Gase abgeben, hat J. Ch. Essner[1]) construirt. Die Vorrichtung hat die Form einer gewöhnlichen Flasche, deren Hals durch einen Pfropfen verschlossen werden kann. Am Boden ist ein mit Hahn versehenes Abflussrohr (der lange Schenkel des Hebers) angeschmolzen, während unterhalb des Halses ein zweites, heberartig gebogenes Rohr (der kurze Schenkel) angeschmolzen ist, welches in die abzuhebende Flüssigkeit zu stehen kommt. Um den Apparat in Gang zu setzen, wird die Flasche bis etwa zu $^9/_{10}$ durch Eingiessen der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, der Stopfen aufgesetzt und der Hahn der Abflussröhre geöffnet.

Zur Prüfung von Schwefelsäure auf Untersalpetersäure empfiehlt J. H. Wilson[2]) Resorcin als scharfes Reagens. Zu 1 *cc* Schwefelsäure wird eine Spur Resorcin gegeben, mit 5 *cc* Wasser verdünnt und dann geschüttelt. Die geringste Spur von Untersalpetersäure gibt sich durch Gelbfärbung zu erkennen. Die Reaction ist von dem Verfasser auch zu einem quantitativen colorimetrischen Verfahren ausgebildet worden.

Die Vorschrift der Pharm. Germ. zur Prüfung des Ammoniaks auf Kohlensäuregehalt, wonach »Salmiakgeist mit gleichem Volumen Kalkwasser gemischt nur eine sehr schwache Trübung geben darf«, ist nach J. Hertkorn[3]) nicht ganz richtig, weil, wie er durch Versuche feststellte, die Aufnahme der Kohlensäure durch Ammoniak nicht, oder nur zum kleinsten Theil unter Bildung von kohlensaurem Ammon vor sich geht. Kocht man nämlich Ammoniak, welches nach der vorgeschriebenen Prüfung mit Kalkwasser keinen Niederschlag gegeben hatte, so entsteht häufig ein beträchtlicher Niederschlag. Der Verfasser schreibt dies der Bildung von carbaminsaurem Ammon zu, welches erst beim Kochen in kohlensaures Ammon übergeht, das dann einen Niederschlag mit Kalkwasser erzeugt. Hertkorn schlägt deshalb vor, die Prüfungsvorschrift der Pharm. Germ. folgendermaassen umzuändern: »Ein Gemisch von gleichen Theilen Salmiakgeist und Kalkwasser darf nach dem Aufkochen nur eine schwache Trübung zeigen.« [4])

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **6**, 19.

[2]) Pharm. Journ. & Transact. 1890, S. 541; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **11**, 417.

[3]) Chemiker-Zeitung **15**, 1493.

[4]) Wir bemerken hierbei, dass das Erhitzen des Ammoniaks mit Kalkwasser auch in R. Fresenius' Anleitung zur qualitativen Analyse 15. Aufl., Seite 68, vorgeschrieben ist. W. F. u. W. S.

Zur Herstellung absolut reinen Wasserstoffsuperoxyds benutzt Léon Crismer[1]) die Löslichkeit desselben in Aether. Er schlägt vor eine beliebige Quantität Baryumsuperoxyd von 85—90 % Gehalt in einem geringen Ueberschuss verdünnter Salzsäure aufzulösen und die Lösung mit dem gleichen Volumen Aether auszuschütteln. Es löst sich eine gewisse Quantität von Wasserstoffsuperoxyd in dem Aether, welcher beim Trennen mittelst Scheidetrichters und Schütteln mit einer kleinen Quantität Wasser an letzteres den grössten Theil des Wasserstoffsuperoxyds abgibt. Der wieder getrennte Aether kann noch bis zu 5 maliger Wiederholung mit der ursprünglichen Wasserstoffsuperoxyd entwickelnden Flüssigkeit geschüttelt und jedesmal mit neuem Wasser behandelt werden.

Man erhält auf diese Weise eine ganz reine wässrige Wasserstoffsuperoxydlösung, die beim Verdampfen keinen festen Rückstand hinterlässt und durch Silberlösung nicht getrübt wird. Sie enthält eine kleine Menge Aether, welche für die meisten Zwecke nicht stört, sondern nur die Haltbarkeit erhöht. Durch Destillation im Vacuum kann man diesen Aether übrigens entfernen und ebenso die Flüssigkeit etwas concentriren.

Bei Verwendung von 60 *g* Baryumsuperoxyd, 125 *cc* Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht, Verdünnen mit 125 *cc* Wasser und 4 maligem Ausschütteln mit 300 *cc* Aether kann man 500 *cc* reine wässrige Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,544 % erhalten.

Zur Aufbewahrung von Normal- und Zehntel-Normaloxalsäure, sowie auch zur Aufbewahrung von Brechweinsteinlösung empfiehlt B. W. Gerland[2]) einen geringen Zusatz von Thymol. Gerland hat auf diese Weise Lösungen während zweier Jahre aufbewahrt, ohne dass dieselben von ihrem Wirkungswerth etwas verloren hätten. Kaliumpermanganat wirkt auf so conservirte Lösungen ganz in derselben Weise wie auf frisch bereitete Oxalsäurelösungen. Nach beendeter Reaction geht die Rosafärbung jedoch bald in Braun über.

Ueber die Färbung, welche Natriumhypobromit beim Aufbewahren in manchen Glasflaschen annimmt, berichtet G. Denigès.[3]) Der Verfasser fand, dass eine solche Lösung in einem braunröthlichen Glase schnell ihre goldgelbe Farbe verlor und constatirte, dass diese Entfärbung

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Serie] **6**, 24.

2) The Journ. of the soc. of chem. industry **10**, 25.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. [5. Serie] **25**, 54; durch Chemiker-Zeitung **16**, R. 46.

auf einen Mangangehalt des Glases zurückzuführen sei. Das Mangan wird durch den Einfluss des Hypobromits in Alkalipermanganat umgewandelt. Eine wesentliche Veränderung der Lösung ist nicht wahrzunehmen und kann dieselbe trotz der Entfärbung zu analytischen Zwecken dienen.

Ueber das Vorkommen der Borsäure in kaustischen Alkalien machen F. P. Venable und J. S. Callison[1]) Mittheilung.

Die Verfasser fanden in allen untersuchten Proben Borsäure. Obgleich sie die gefundenen Mengen nicht quantitativ bestimmten, so schätzen sie dieselben doch etwa auf 0,1 % und machen auf die hieraus entstehenden Fehler bei quantitativen Bestimmungen[2]) aufmerksam.

Zur Darstellung eines sehr wirksamen Platinmohrs empfiehlt O. Loew[3]) 50 *g* Platinchlorid in Wasser zu 50—60 *cc* zu lösen und mit 70 *cc* eines 40—45 procentigen Formaldehyds zu mischen. Darin löst man 50 *g* Aetznatron und fügt das gleiche Gewicht Wasser zu. Der grösste Theil des Metalls scheidet sich sofort ab. Filtrirt man nach 12 Stunden auf dem Saugfilter ab, so geht eine gelbliche, beim Kochen noch etwas Platin abgebende Flüssigkeit durch das Filter. Beim Auswaschen löst sich ein Theil des Niederschlags, sobald der grösste Theil der Salze entfernt ist, unter Bildung einer tief schwarzen Lösung. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein sich bald einstellender Oxydationsprocess beendet ist. Bei diesem Process wird begierig Sauerstoff aufgenommen und die Temperatur steigt dabei auf 36—40 ^{0}, wobei sich ein längere Zeit andauerndes Knistern bemerkbar macht und an vielen Stellen kleine Gasblasen hervortreten. Der hierbei locker und porös gewordene Platinmohr wird nunmehr vollständig gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Der Verfasser glaubt wegen der Löslichkeit des frisch gefällten Platins auf die Gegenwart eigenthümlicher Verbindungen schliessen zu können, welche bei der später eintretenden Oxydation zerstört werden.

Auch in der Lösung, in der man elementares Platin anzunehmen geneigt sein möchte, sind geringe Mengen organischer Substanz vorhanden.

---

[1]) Journal of analytical chemistry **4**, 197.

[2]) z. B. nach den Methoden, wie sie von R. Fresenius (diese Zeitschrift **25**, 202) und Morse und Burton (vergl. diese Zeitschrift **28**, 240) angegeben wurden.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 289.



Durch Dialyse der salzärmeren Filtrate erhielt Loew eine in dünnen Schichten vollständig durchscheinende, tief schwarze Lösung, die bei Luftabschluss Monate lang unverändert bleibt, bei Luftzutritt von der Oberfläche her sich zu erhellen beginnt, bis zuletzt eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers am Boden liegt.

Beim Versetzen der schwarzen Lösung mit Alkohol und Schütteln mit Luft tritt sofort Aldehydgeruch ein. Wasserstoffsuperoxyd wird sehr leicht zersetzt. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure fällen alles Platin aus. Glaubersalz fällt ebenfalls alles Platin aus.

Dieser gewaschene Niederschlag, über Schwefelsäure unter mässigem Erwärmen getrocknet, zeigt plötzlich Feuererscheinung, wobei sich Kohlendioxyd und Wasser bilden und ein Gewichtsverlust von 1,53—1,58 % eintritt. Die Gegenwart geringer Mengen organischer Substanz ist somit erwiesen. Es scheint hierdurch die Lösung grösserer Mengen von Platin bedingt zu sein, indem sich eine Kette von Platinatomen anlagert, so dass es scheint, als sei nur elementares Platin in Lösung.

Ueber die Einwirkung von Sublimat auf Zink berichtet H. Bornträger[1]). Der Verfasser fand, dass eine durch Platinchlorid sehr beschleunigte Wasserstoffentwicklung sofort gehemmt wird, wenn man 1—2 Tropfen einer 10procentigen Sublimatlösung zu der mit Zink in Berührung befindlichen Schwefelsäure hinzufügt, indem sich das Zink mit einer dünnen Amalgamschicht überzieht.

Salpetersäure löst das entstandene Platin-Zink-Amalgam nicht auf. Das Zink muss, um es wieder verwendbar zu machen, in einem Tiegel bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden.

Die salpetersauren Salze des Quecksilbers verhindern die Entwicklung von Wasserstoff nicht.

Ein sehr empfindliches braunes Curcumapapier erhält man nach dem Bolletino farmaceutico[2]) durch Eintauchen von geeigneten Streifen neutralen Filtrirpapiers in eine Auflösung von Curcumatinctur (1 : 7). Nach völligem Trocknen tränkt man in einer 2procentigen Kalilauge und wäscht rasch mit reinem destillirten Wasser nach. Die Stücke werden, nachdem sie wieder getrocknet sind, in kleine Streifchen zerschnitten und in Stanniolblätter verpackt. Diese Vorsicht ist wegen der leichten Veränderlichkeit des Papiers unerlässlich. Die Empfindlichkeit

---

1) Pharm. Centralhalle [N. F.] **13**, 167.

2) Durch Zeitschrift d. allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins **46**, 92.



des Papiers ist so gross, dass man mit einer Salzsäure von 1:150,000 noch eine Reaction erhält; gleichzeitig wird auch die im Wasser gelöste Kohlensäure dadurch angezeigt.

Zur Darstellung eines sehr empfindlichen Indicators aus Lackmus zieht man nach J. Lüttke[1]) 100 *g* käuflichen Lackmus drei bis vier mal mit warmem Wasser aus und dampft die vereinigten Auszüge auf etwa 200 *cc* ein. Die eingeengte Lösung wird mit etwa 20 *cc* 25procentiger Salzsäure angesäuert und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen. Man dialysirt so lange, bis alle Salzsäure entfernt ist. Die zurückbleibende Farbstofflösung ist von äusserster Empfindlichkeit. Ein Tropfen einer $^1/_{10}$ normalen Alkalilösung erzeugt in 100 *cc* mit dem Farbstoff versetzten Wassers eine sofortige, scharf eintretende Blaufärbung. Setzt man hierzu einen Tropfen einer $^1/_{10}$ normalen Säure, so tritt ein eben so scharfer Umschlag ein.

Durch Fällung der eingeengten Lösung mit Alkohol und Trocknen des Niederschlages erhält man ein Präparat, welches sich lange Zeit unverändert aufheben lässt. Ein anderes Verfahren, den Farbstoff trocken aufzubewahren, besteht darin, die Lösung auf Glasplatten zu streichen und im Kohlensäurestrom zu trocknen. Das Präparat löst sich leicht in destillirtem Wasser.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber.**

Zur Analyse des käuflichen Aluminiums, dessen Verunreinigungen fast ausschliesslich Silicium und Eisen sind, welche den Werth des Aluminiums ganz bedeutend beeinträchtigen, schlägt A. Rossel[2]) folgendes Verfahren vor: Man trägt 3 bis 4 *g* Aluminium allmählich in etwa 35 *cc* warmer, 30 bis 40procentiger Kalilauge ein; dasselbe löst sich unter Abscheidung eines schwarzen, flockigen Rückstandes auf. Man übersättigt, ohne abzufiltriren, in einer Platinschale mit reiner Salzsäure und verdampft bis zur staubigen Trockne. Die Masse wird mit Salzsäure befeuchtet und die Kieselsäure in üblicher Weise bestimmt.

---

[1]) Apoth.-Zeitung 1891, S. 643; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **13**, 59.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **29**, 471. — Chemiker-Zeitung R. **16**, 4.

Zur Bestimmung des Eisens verwendet man ebenfalls 3 bis 4 *g* Aluminium, löst wie angegeben, versetzt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wird, und titrirt mit Kaliumpermanganat.

Es ist natürlich streng darauf zu achten, dass die Kalilauge frei von Kieselsäure ist.

Ueber das Beryllium haben Gerhard Krüss und Hermann Morath[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher sich dieselben mit der Aufschliessung des Berylliumminerals, der Darstellung der Beryllerde und des metallischen Berylliums, sowie mit dem Verhalten der Beryllerde als schwache Säure und gegen schwache Säuren beschäftigt haben. Bezüglich der näheren Angaben muss jedoch auf das Original verwiesen werden.

Ueber die seltenen Erden hat Lecoq de Boisbaudran[3]) Mittheilungen gemacht, auf welche jedoch hier nur hingewiesen werden kann, da dieselben keinen Auszug gestatten.

Zur Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen. Gegen die Bestimmung des Eisens durch Titration mit Zinnchlorürlösung kann der Einwand erhoben werden, dass sich bei der Ausführung der Titration häufig verschiedene Einflüsse störend bemerkbar machen; in dieser Beziehung ist vor Allem die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu erwähnen, welche nicht selten die Veranlassung von Differenzen wird. Alonzo C. Campbell[4]) hat daher die Methode umgestaltet, indem er zur Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen zwei verschiedene, wesentlich abgeänderte Verfahren in Vorschlag bringt.

Die erste Methode erfordert anstatt einer Zinnchlorürlösung reines metallisches Zinn, von welchem unmittelbar vor der Ausführung eines Versuchs eine abgewogene Menge in Salzsäure gelöst wird. Man verwendet ein grösseres Stück einer reinen und glänzenden Zinnfolie, welche man in verschieden lange Streifen von solcher Grösse schneidet, dass die einzelnen Stücke etwa 0,1 bis 0,5 *g* wiegen. Die Umsetzung des Eisenchlorids mit Zinnchlorür erfolgt nach der Formel:

$$SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2FeCl_2;$$

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 727; von den Verfassern eingesandt.

3) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. série] **3**, 53; vom Verfasser eingesandt.

4) Journal of analytical chemistry **2**, 287 und 289.



es entsprechen demnach 118 Theile metallisches Zinn 112 Theilen metallischem Eisen oder 1 Theil Zinn 0,95 Theilen Eisen. Da jedoch das metallische Zinn nur selten vollständig rein ist, darf dieses Verhältniss bei der Berechnung nicht ohne Weiteres zu Grunde gelegt werden, es muss vielmehr die reducirende Wirkung der Zinnfolie durch besondere Versuche festgestellt werden. Man löst zu diesem Zweck eine abgewogene Menge reinen Eisendrahts (etwa 0,5 *g*) in einem ungefähr 50 *cc* fassenden Kölbchen, oxydirt mit chlorsaurem Kali und kocht die Lösung etwas ein. Unter den verschiedenen Stücken Zinnfolie wählt man jetzt einen Streifen von solcher Grösse aus, dass derselbe annähernd dem abgewogenen Eisen entspricht, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass nach beendeter Reaction ein kleiner Ueberschuss von Zinnchlorür verbleiben muss. Die gewogene Zinnfolie wird ebenfalls in einem etwa 50 *cc* fassenden Kölbchen gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Kobaltchlorürlösung versetzt. Dieses Reagens hat Campbell[1]) bereits früher als Indicator bei der Titration des Eisens mit Zinnchlorürlösung vorgeschlagen. Zu der kochenden Zinnchlorürlösung wird nun die gleichfalls kochende Eisenchloridlösung vorsichtig zugefügt und das Kölbchen mit kleinen Mengen von Wasser nachgespült. Sobald die letzten Antheile der Eisenchloridlösung zugegeben sind, lässt die Farbe der Lösung erkennen, ob Eisenchlorid oder Zinnchlorür vorwaltet. Ist die anfangs rein blaue Farbe der Lösung bereits in grün übergegangen, so ist etwas Eisenchlorid im Ueberschuss vorhanden. Die Methode setzt jedoch voraus, dass die Lösung noch keine Grünfärbung zeigt, also noch etwas unverbrauchtes Zinnchlorür vorhanden ist. Dieser kleine Ueberschuss von Zinnchlorür wird ermittelt, indem man aus einer Bürette eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zufügt, bis die Endreaction eintritt.

Unter Berücksichtigung der verbrauchten Menge der Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte wird der Wirkungswerth der Zinnfolie berechnet. Der Verfasser fand bei seinen Versuchen, dass 1 Theil Zinn 0,924 Theilen Eisen entspricht, anstatt berechnet 0,95 Theilen, welche Abweichung den in dem Zinn vorhandenen Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Bei der Bestimmung des Eisens in Erzen oder Mineralien wird ganz in der gleichen Weise verfahren, wie oben bei der Feststellung

---

[1]) Diese Zeitschrift **28**, 700.

des Wirkungswerthes der Zinnfolie angegeben; es ist jedoch sofort ersichtlich, dass es bei genauen Bestimmungen vortheilhaft ist, wenn der Eisengehalt des Erzes annähernd bekannt ist. Um denselben rasch und genügend genau zu ermitteln, empfiehlt der Verfasser ein colorimetrisches Verfahren.

Die tief gelbe Färbung, welche eine Lösung von Eisenchlorid in concentrirter Salzsäure zeigt, ist in ihrer Intensität proportional der in einem bestimmten Volumen gelösten Menge Eisen. Bereitet man sich daher durch Lösen von Eisenchlorid in concentrirter Salzsäure eine Reihe verschieden starker Eisenlösungen, deren Procentgehalt man kennt, so lässt sich durch Vergleichen derselben mit jeder anderen Eisenchloridlösung der Gehalt an Eisen annähernd feststellen. Nach diesem colorimetrischen Verfahren kommt man bis auf 2 oder 3 Procent dem wirklichen Eisengehalt nahe, was für den vorliegenden Zweck vollkommen genügt.

Die zweite Methode, welche Campbell in Vorschlag bringt, kann als eine titrimetrische nicht mehr bezeichnet werden. Bei derselben kommt an Stelle des metallischen Zinns trocknes borsaures Zinnoxydul zur Verwendung. Zur Darstellung des borsauren Zinnoxyduls fügt man zu einer Auflösung von Zinnchlorür etwas Salzsäure und metallisches Zinn und kocht nun, bis sämmtliches etwa vorhandene Zinnchlorid reducirt ist. Diese Lösung versetzt man mit kohlensaurem Natron, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht, und fällt hierauf das Zinn vollständig mit entwässertem Borax. Der Niederschlag von borsaurem Zinnoxydul wird abfiltrirt, ausgewaschen und bei mässiger Temperatur vollständig getrocknet, in welchem Zustande die Verbindung als beständig bezeichnet werden muss. Beim Stehen an der Luft während 12 Stunden und länger zeigte eine abgewogene Menge des so dargestellten borsauren Zinnoxyduls keine wesentliche Veränderung des Gewichts.

Zur Bestimmung des Eisens wägt man zunächst etwas von dem Salze auf einem Uhrglase ab und bringt dasselbe unter gewissen Vorsichtsmaassregeln in die zu untersuchende Eisenchloridlösung; die letztere befindet sich in einem etwa 50 *cc* fassenden Kölbchen und wird vor Beginn des Versuchs mit einigen Tropfen Kobaltchlorürlösung versetzt. Das Eintragen des borsauren Zinnoxyduls bewirkt der Verfasser in folgender Weise: Man benutzt einen Glasstab, welcher an dem einen Ende abgeplattet und in einem rechten Winkel umgebogen ist, so dass er die Gestalt einer Hacke hat und bequem in den Hals des Kölbchens

eingeführt werden kann. Diesen Glasstab hält man mit dem abgeplatteten Ende direct über das Uhrglas, welches das abgewogene borsaure Zinnoxydul enthält, bringt mit einem kleinen, zugespitzten Spatel einen Theil des Pulvers auf den abgeplatteten Glasstab und trägt dasselbe nun durch den Hals des Kölbchens in die Eisenchloridlösung ein. In dieser löst sich das Zinnoxydulsalz bei dem Umschwenken rasch auf, wobei das Eisenchlorid reducirt wird. Auf diese Weise fährt man mit dem Eintragen des borsauren Zinnoxyduls fort, indem man zuletzt von demselben vorsichtig gerade so viel zufügt, als zum Hervorbringen einer rein blauen Färbung erforderlich ist. Hat man von dem borsauren Zinnoxydul zu viel zugegeben, so titrirt man mit einer verdünnten Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zurück; die letztere setzt man zweckmässig tropfenweise aus einer kleinen Pipette zu, indem man die Tropfen zählt und zuvor feststellt, wie viele Tropfen einen Cubikcentimeter ausmachen. Die so verbrauchte Menge Eisen wird von dem Gesammtresultat, welches sich aus dem bekannten Gewicht des verbrauchten borsauren Zinnoxyduls berechnet, in Abzug gebracht.

Die Reaction vollzieht sich bereits in der Kälte, und zwar eben so rasch wie vollständig, doch wird dieselbe durch Erhitzen beschleunigt. Selbstverständlich muss auch bei dieser Methode der Wirkungswerth des borsauren Zinnoxyduls mit reinem Eisendraht festgestellt werden.

Der Verfasser gibt dieser Methode vor allen anderen bekannten Methoden den Vorzug, da das geringe Flüssigkeitsvolumen, in welchem sich die Reaction vollzieht, und die scharfe Endreaction sehr genaue Resultate erreichen lassen. Es gelingt bei einiger Vorsicht, das Volumen der Flüssigkeit auf 5 bis 10 *cc* zu beschränken, in welchen eine Spur von Eisenchlorid sehr deutlich erkennbar ist.

Der Verfasser hat die Methode auch zur Bestimmung von Salpetersäure und Kupferchlorid mit Erfolg zur Anwendung gebracht.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Quecksilbers schlägt Rodolfo Namias[1]) die folgende Methode vor: Das Quecksilber muss als Chlorid vorhanden sein, andere Quecksilberverbindungen sind vorher in diese Verbindungsform überzuführen. Die Lösung von Quecksilberchlorid wird so lange mit einer Zinnchlorürlösung versetzt, bis alles Quecksilber in Form von Chlorür niedergeschlagen ist. Als Indicator dient eine frisch bereitete Lösung von molybdänsaurem Natron, mit

1) Gazz. chim. **21**, 361. — Chemiker-Zeitung **16**, R. 14.

welcher Filtrirpapier befeuchtet wird. Letzteres wird beim Betupfen mit der zu untersuchenden Quecksilberlösung blau, sobald ein geringer Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden ist.

Zur Bereitung der Zinnchlorürlösung löst man 2 bis 3 *g* reines Zinn in Salzsäure und verdünnt auf ein Liter. Der Titer wird mit Jodlösung oder genauer mit 0,2 bis 0,4 *g* reinem Quecksilberchlorid festgestellt, welches man in 50 *cc* Wasser und 0,5 *cc* Salzsäure löst.

Zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der sogenannten Arsen- und Kupfergruppe behandelt K. Bülow[1]) die Sulfide dieser Metalle mit einer Mischung, welche zu gleichen Theilen aus gleich concentrirten Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkalium besteht.

In diesem Gemische lösen sich die Sulfide des Arsens, Antimons, Zinns und Quecksilbers, während die Sulfide der Metalle der Kupfergruppe unverändert zurückbleiben.

Aus der Lösung der Sulfide des Quecksilbers und der Metalle der Arsen-Gruppe lässt sich das Quecksilber leicht wieder durch Zusatz einer Lösung von Chlorammonium als Sulfid abscheiden.

Der Verfasser verwendete eine 15procentige Kalilauge. Dieselbe wurde mit einigen Tropfen Schwefelkaliumlösung versetzt und die klare Lösung von dem sich bildenden schwarzen Niederschlage von Schwefeleisen mit einem Heber abgezogen.

Zur Darstellung der Schwefelkaliumlösung wurde von zwei gleichen Theilen 15procentiger Kalilauge der eine Theil mit Schwefelwasserstoff gesättigt und alsdann der andere hinzugegeben. Von dem nach längerem Stehen in der Wärme sich bildenden Niederschlage wurde durch Abhebern die klare Lösung getrennt und die Schwefelkaliumlösung wie die Kalihydratlösung in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Auch die verwandte Lösung von Chlorammonium wurde, um sie von einem Gehalte an Eisen zu befreien, mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und der sich bildende Niederschlag abfiltrirt.

Zur Trennung des Quecksilbers vom Wismuth wurden 0,2 *g* Quecksilberchlorid und die gleiche Menge Wismuthoxyd in concentrirter Salzsäure gelöst und in die vorsichtig mit heissem Wasser verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem das Wismuth ausgefallen war, verdünnte man stark mit heissem Wasser und leitete weiter Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit damit gesättigt war.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Göttingen 1890.

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags wurde das Filter durchstossen und der Niederschlag mit heissem Wasser, welches einige Cubikcentimeter der Mischung gleicher Theile Kalilauge und Kaliumsulfidlösung enthielt, in das Becherglas zurückgespritzt. Der Niederschlag wurde nun mit 20 bis 25 *cc* der oben genannten Mischung digerirt, die Flüssigkeit alsdann einmal aufgekocht, mit heissem Wasser verdünnt und das ungelöst gebliebene Wismuthsulfid abfiltrirt. Dasselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, welches mit einigen Tropfen der Kalilauge-Kaliumsulfid-Mischung versetzt war.

Um bei dieser Behandlung sicher alles Quecksilbersulfid in Lösung zu bringen, mussten auf etwa 0,1 *g* angewandtes Quecksilberchlorid 10 *cc* der Mischung zugesetzt werden.

Das Filtrat, welches das Quecksilber enthielt, wurde so lange mit Chlorammoniumlösung versetzt, bis keine weitere Ausscheidung von Quecksilbersulfid mehr erfolgte. Der anfangs sehr feinpulvrige Niederschlag ballt sich leicht zusammen und setzt sich klar ab, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Das abfiltrirte und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschene Quecksilbersulfid wurde sammt dem Filter in das Becherglas zurückgegeben und mit kaltem Wasser übergossen. Alsdann wurde Kaliumchlorat zugefügt, das Ganze gut durcheinander gerührt und mit einer hinreichenden Menge concentrirter Salzsäure versetzt.

Das Quecksilbersulfid löste sich hierbei rasch und vollständig auf. Das überschüssige Chlor verjagte man auf dem Wasserbade, filtrirte die Filterreste ab und wusch dieselben mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser aus.

Das Filtrat wurde stark verdünnt, bis auf etwa 90° C. erhitzt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Wurde nicht hinreichend verdünnt und erhitzte man die Lösung nicht, so setzte sich der Niederschlag sehr schlecht ab und man erhielt einen Fehlbetrag an Quecksilber bis zu 15 %. Das Quecksilbersulfid wurde auf ein bei 102° C. getrocknetes und gewogenes Filter abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem einige Tropfen concentrirte Salzsäure zugesetzt waren, ausgewaschen, bei 102° C. getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung des Wismuths kann nach einer der bekannten Methoden erfolgen.

Nach diesem Verfahren erzielte der Verfasser eine vollständige Trennung des Quecksilbers vom Wismuth.

In ganz ähnlicher Weise gelingt auch die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer, vom Silber und vom Blei.

Dagegen lässt sich die Methode nicht zur Trennung des Quecksilbers vom Cadmium anwenden, da ein sehr grosser Theil des Quecksilbersulfids bei dem Cadmiumsulfid ungelöst zurückbleibt. Eben so wenig lässt sich eine Trennung beider Metalle durch Behandlung der Sulfide mit Salpetersäure erreichen, indem mit dem Quecksilbersulfid auch ein beträchtlicher Theil des Cadmiumsulfids ungelöst bleibt.

Der Verfasser weist darauf hin, dass sich auch das Zinksulfid von dem Quecksilbersulfid nicht durch Digeriren mit der Mischung von Kalilauge und Kaliumsulfid trennen lässt.

Zur Trennung des Quecksilbers vom Arsen wurden etwa je 0,2 *g* arsenige Säure und Quecksilberchlorid in concentrirter Salpetersäure gelöst und der Ueberschuss der letzteren möglichst verdampft. Nachdem man die erhaltene Lösung stark verdünnt hatte, wurde in dieselbe Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Den entstandenen Niederschlag filtrirte man nach längerem Stehen ab und digerirte denselben in der oben beschriebenen Weise mit der Mischung von Kalilauge und Kaliumsulfid-Lösung. Die hierbei erhaltene klare Lösung wurde etwas verdünnt, aufgekocht und so lange mit Salmiaklösung versetzt, bis keine Abscheidung von Quecksilbersulfid mehr erfolgte. Darauf erwärmte man auf dem Wasserbade und filtrirte das Quecksilbersulfid ab. Die Bestimmung des Arsens im Filtrate kann nach bekannten Methoden erfolgen, während das Quecksilber in der früher beschriebenen Weise bestimmt wird.

Bei der Trennung des Quecksilbers vom Antimon wurden 0,2 *g* Antimonoxyd und die gleiche Menge Quecksilberchlorid in concentrirter Salzsäure gelöst. Darauf wurde mit Kaliumchlorat oxydirt, nach Verjagen des überschüssigen Chlors mit Weinsäure versetzt, verdünnt, erwärmt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die weitere Behandlung ergibt sich aus dem bei der Trennung des Quecksilbers vom Arsen Gesagten.

Während die Methode bei der Trennung des Quecksilbers vom Arsen und Antimon zu guten Resultaten führt, erweist sich dieselbe zur Trennung von Quecksilber und Zinn als nicht anwendbar. Es wird nämlich aus der Lösung der Sulfide durch Chlorammoniumlösung mit dem Quecksilbersulfid auch ein Theil des Zinns mit niedergeschlagen,

und es bleibt ferner mit der Hauptmenge des Zinns etwas Quecksilber in Lösung.

Selbstverständlich gelingt auch die Trennung des Quecksilbers, wenn mehrere der angeführten Metalle zugleich vorhanden sind; ausgeschlossen sind jedoch Cadmium und Zinn.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. O. Foerster[1]) macht darauf aufmerksam, dass bei der genannten Methode ein vollständiges Auswaschen der phosphorsauren Ammon-Magnesia sehr schwierig ist, da sowohl der Niederschlag, als auch das Filter Reste von molybdänsaurem Ammon mit grosser Hartnäckigkeit zurückhalten. Ferner geht die Verunreinigung, welche sich bei dem Auflösen des phosphormolybdänsauren Ammons in Ammoniakwasser fast stets als schwache Trübung der Lösung zu erkennen gibt, bei der Fällung der phosphorsauren Ammon-Magnesia in der Kälte mit in den Niederschlag über.

Die erwähnten Uebelstände lassen sich nach Foerster fast vollständig vermeiden, wenn man die ammoniakalische Lösung des phosphormolybdänsauren Ammons vor dem Zusatze der Chlormagnesiummischung gelinde erwärmt. Der Niederschlag wird dann krystallinisch, weit weniger voluminös und lässt sich auf dem Filter leicht aufschlämmen, wodurch das Auswaschen sehr viel schneller und vollständiger gelingt. Die Verunreinigung, welche bei dem Auflösen des phosphormolybdänsauren Ammons in Ammoniak die Trübung bedingt, geht nicht in den Niederschlag über und läuft bei dem Auswaschen durch das Filter. Um kleine Mengen von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welche bei der Fällung in der Wärme gelöst bleiben könnten, niederzuschlagen, rührt man die erkaltete Flüssigkeit vor dem Filtriren nochmals tüchtig um. Zum Auswaschen des Niederschlags verwendet man zweckmässig eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Ammon (50 *g* in einem Liter 2,5 procentigen Ammoniakwassers gelöst); es wird alsdann ein fast weisser Glührückstand von pyrophosphorsaurer Magnesia erhalten.

Zur volumetrischen Bestimmung des Broms neben Chlor und Jod theilt Norman Mc. Culloch[2]) eine Methode mit, welche er

1) Chemiker-Zeitung **16**, 109.

2) Chem. News **60**, 259.

einer bereits früher[1]) von ihm vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung des Jods nachgebildet hat.

Nach dieser letzteren Methode wird das Jod in Gegenwart von Chlor und Brom in der Weise bestimmt, dass man die Lösung des Jods oder eines Jodids mit ungefähr dem gleichen Raumtheil starker Salzsäure und etwas Chloroform versetzt und in einer Stöpselflasche unter häufigem Umschütteln mit einer Permanganatlösung von bekanntem Wirkungswerth titrirt. Das vorhandene, beziehungsweise das sich bildende, freie Jod wird hierbei in farbloses Monochlorjod übergeführt. Der Endpunkt der Reaction ist leicht zu erkennen, indem die violette Färbung des Chloroforms allmählich schwächer wird und zuletzt durch einen Tropfen der Permanganatlösung vollständig verschwindet. Der Wirkungswerth der Permanganatlösung wird in der gleichen Weise mit Hülfe einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte festgestellt. Die Bestimmung des Jods gelingt auch in Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure, doch fallen hier die Resultate etwas zu hoch aus. Nicht anwendbar ist die Methode, wenn neben Cyanwasserstoffsäure auch zugleich Bromwasserstoffsäure vorhanden ist.

Diese Methode ist auch zur Bestimmung des Broms anwendbar, obschon sich hierbei nur eine annähernde Genauigkeit erreichen lässt. Man bringt die zu untersuchende Lösung des Bromids in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche, versetzt die Lösung mit etwa einem Drittel ihres Volumens concentrirter Salzsäure und fügt weiter etwas Chloroform hinzu. Das Ganze titrirt man nun mit einer Permanganatlösung, indem man nach jedem Zusatz gut durchschüttelt, bis das Chloroform keine hellere Farbe mehr annimmt. Die Endreaction ist nicht sehr scharf; ausserdem macht sich der reducirende Einfluss des Chloroforms auf das freie Brom und das sich bildende Chlorbrom geltend, und ferner bildet sich eine kleine Menge Manganchlorid, welches sich nicht sofort mit dem Brom unter Bildung von Manganchlorür und Chlorbrom umsetzt. Wegen dieser verschiedenen Fehlerquellen gibt die Methode keine genauen Resultate. Der Verfasser benutzt dieselbe jedoch, um den Gehalt einer Lösung an Brom annähernd festzustellen, bevor er das Brom nach der folgenden genaueren Methode bestimmt.

Die zweite genauere Methode beruht auf nachstehenden Reactionen:

---

[1]) Chem. News 57, 135.



1. Fügt man zu Salzsäure, welche eine genügende Menge Manganchlorür enthält, Permanganatlösung, so bildet sich Manganchlorid, ohne dass hierbei freies Chlor auftritt. Durch Hinzufügen von Cyanwasserstoffsäure findet eine Zersetzung des gebildeten Manganchlorids nicht statt.

2. Brom- und Jodwasserstoffsäure reduciren Manganchlorid, indem sich die Monochloride von Brom und Jod bilden. So vollzieht sich zwischen Bromwasserstoffsäure und Manganchlorid die folgende Reaction:

$$HBr + Mn_2Cl_6 = HCl + BrCl + 2\,MnCl_2.$$

3. Chlor, Brom, Jod und deren Verbindungen unter einander reagiren mit Cyanwasserstoffsäure, wie durch folgende Gleichung angedeutet wird:

$$2\,Cl + HCy = HCl + CyCl.$$

Nach diesen verschiedenen Reactionen wird sich also in einer Lösung von Brom- und Jodwasserstoffsäure, welche die nöthige Menge Manganchlorür, Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure enthält, bei dem Versetzen mit Permanganatlösung im Ueberschuss zunächst Manganchlorid bilden; dieses verwandelt die vorhandene Brom- und Jodwasserstoffsäure in die entsprechenden Monochloride und die letzteren werden alsdann durch die anwesende Cyanwasserstoffsäure weiter nach Reaction 3 zersetzt, indem sich Brom- und Jodcyan bilden. Es ist sofort ersichtlich, dass die Menge des reducirten Manganchlorids genau dem vorhandenen Brom und Jod entsprechen muss, eine Bestimmung des nicht reducirten Manganchlorids ermöglicht daher eine Berechnung der beiden Halogene.

Die Bestimmung des nicht reducirten Manganchlorids lässt sich in der Weise bewirken, dass man eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt in gewissem Ueberschusse zufügt und den letzteren alsdann nach der oben erwähnten Methode durch Titration mit Permanganatlösung unter Anwendung von Chloroform als Indicator feststellt.

Ein kleiner Theil des gebildeten Jodcyans kann sich hierbei zwar mit der Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure und freiem Jod wieder umsetzen, jedoch ohne das Endresultat der Bestimmung zu beeinflussen. Auf Chlor- und Bromcyan wirkt Jodwasserstoffsäure unter den gegebenen Bedingungen nicht ein.

Die bei Anwendung der Methode erforderliche Permanganatlösung wird durch Auflösen von 3,19 *g* Kaliumpermanganat in einem Liter Wasser hergestellt. Da das Kaliumpermanganat jedoch nie vollkommen

rein ist, muss der Gehalt der Lösung bestimmt werden. Man löst zu diesem Zweck eine bekannte Menge — 0,2 bis 0,3 *g* — reines, trocknes Jod in einer mit Glasstöpsel versehenen, etwa 150 *cc* fassenden Flasche in Wasser, welches man mit ein wenig Natronlauge versetzt hat. Man fügt etwa 18 *g* starke Salzsäure zu, verschliesst die Flasche und lässt alsdann nach dem Erkalten die Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit fast farblos erscheint. Nun gibt man etwas Chloroform hinzu und titrirt mit der Permanganatlösung weiter bis zum Verschwinden der Violettfärbung des Chloroforms, indem man nach jedem Zufügen stark schüttelt. Das der Permanganatlösung entsprechende Jod ergibt, mit 0,6713 multiplicirt, den Wirkungswerth dieser Lösung gegen Brom.

Die Jodkaliumlösung bereitet man durch Auflösen von 8,278 *g* Jodkalium in einem Liter Wasser und bestimmt den genauen Gehalt dieser Lösung mit Hülfe der titrirten Permanganatlösung ganz in der gleichen Weise, wie eben beschrieben. Ein Volumen der Jodkaliumlösung soll genau dem gleichen Volumen der Permanganatlösung entsprechen.

Das zu verwendende Chloroform muss vollständig frei von oxydirend und reducirend wirkenden Verbindungen sein. Dasselbe wird daher mit ein wenig Permanganatlösung und einer hinlänglichen Menge Salzsäure geschüttelt. Hierauf wird eine genügende Menge Jodkalium zugefügt, die durch das freie Jod sich bildende Färbung des Chloroforms eben wieder vorsichtig mit Permanganatlösung entfernt und das Chloroform schliesslich mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen.

Zur Bereitung der Cyanwasserstoffsäure löst man 46,3 *g* Cyankalium (95 procentiges) in 500 *cc* Wasser und bringt die Lösung auf eine möglichst niedrige Temperatur, zu welchem Zweck sich die Anwendung einer Kältemischung, bestehend aus gleichen Theilen Chlorammonium und Kaliumnitrat, in Wasser gelöst, empfiehlt. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit 92 *g* Salzsäure, welche man zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ebenfalls gut abgekühlt hat. Diese Operation ist unter einem guten Dunstabzuge vorzunehmen. Da etwa vorhandene Carbonate bei dieser Behandlung durch die entweichende Kohlensäure eine Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure veranlassen, ist es in solchem Falle rathsam, die Cyankaliumlösung vor dem Ansäuern mit überschüssigem Chlorbaryum zu versetzen und den entstehenden Niederschlag abzufiltriren. Die angesäuerte Lösung wird, wenn

nöthig, auf Lufttemperatur abgekühlt und mit Permanganatlösung bis zur bleibend schwach rothen Färbung versetzt.

Die Lösung von Manganchlorür bereitet man durch Auflösen von 375 *g* krystallisirtem Salz ($MnCl_2 + 4H_2O$) in 250 *cc* warmem Wasser.

Bei Ausführung einer Bestimmung des Broms löst man das zu untersuchende Bromid in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche in etwa 15 *cc* Wasser und fügt ungefähr 31 *cc* von der Manganchlorürlösung hinzu. Hierauf lässt man von der titrirten Permanganatlösung etwa 7 bis 20 *cc* mehr zufliessen, als der theoretisch erforderlichen Menge entspricht. Da man hierzu den Bromgehalt der Lösung annähernd kennen muss, bestimmt man denselben zuvor nach der oben mitgetheilten, einfacheren und bequemeren Methode. Die Flasche wird alsdann einige Minuten in die bereits erwähnte Kältemischung eingetaucht, bis der Flascheninhalt auf eine Temperatur von mindestens 12,8° C. abgekühlt ist. Unter beständigem Umschwenken versetzt man jetzt die Flüssigkeit nach und nach mit starker Salzsäure, durch welche das abgeschiedene Manganoxydhydrat in Lösung gebracht und die weitere Reaction eingeleitet wird. Gewöhnlich ist hierbei die Anwendung von etwa 18 *g* starker Salzsäure erforderlich und muss die Menge derselben annähernd ein Drittel, mindestens aber ein Viertel des gesammten Flüssigkeitsvolumens betragen. Man fügt nun überschüssige Cyanwasserstoffsäure (2 bis 4 *g*) hinzu, verschliesst die Flasche und stellt dieselbe wieder in die Kältemischung. Nach ungefähr 30 Minuten ist die Reaction beendet, wenn die Permanganatlösung in genügendem Ueberschuss vorhanden war. Die Flüssigkeit titrirt man jetzt mit der Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte, wobei dieselbe nach der vollständigen Zersetzung des überschüssigen Manganchlorids nahezu farblos wird und dann wieder durch sich bildendes freies Jod eine geringe Färbung zeigt, welche dem überschüssig zugefügten Jodkalium entspricht. Nach weiterem Zufügen von etwas Chloroform wird dieser geringe Ueberschuss von Jodkalium mit der Permanganatlösung zurückbestimmt.

Aus der Differenz zwischen der im Ganzen verbrauchten Permanganatlösung und der erforderten Jodkaliumlösung lässt sich die Menge des vorhandenen Broms einfach berechnen.

Ist neben dem Brom auch zugleich Jod vorhanden, so wird dasselbe natürlich mit dem Brom bestimmt. In einem solchen Falle ist daher die Menge des Jods besonders festzustellen und von dem gefundenen Werthe entsprechend in Abzug zu bringen.

Diese Methode zur Bestimmung des Broms ist nicht anwendbar bei Gegenwart von reducirend oder oxydirend wirkenden Verbindungen und Metallen, welche in verdünnter Salzsäure unlösliche Bromide bilden.

Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen, welche derselbe unter Anwendung von reinem Bromnatrium ausführte, zeigen befriedigende Uebereinstimmung.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen und in den durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzbaren Schwefelmetallen. L. L. de Koninck und Ed. Dietz[1]) haben bereits früher eine Methode veröffentlicht, welche dazu dienen sollte, den bei der Einwirkung von Salzsäure auf Roh- und Gusseisen sich bildenden Schwefelwasserstoff zu bestimmen. Das Verfahren besteht darin, dass der entwickelte Schwefelwasserstoff, durch drei kleine, zweiprocentige Silbernitratlösung enthaltende Waschflaschen geleitet, einen Niederschlag von Schwefelsilber erzeugt, welcher abfiltrirt und mit Bromwasser behandelt, Bromsilber und Schwefelsäure gibt. Durch Abfiltriren des Bromsilbers erhält man die zu bestimmende Schwefelsäure in einer von fixen Bestandtheilen freien Lösung, also in dem für eine genaue Bestimmung besten Zustande.

Um dieses Verfahren zu vereinfachen, suchte de Koninck[2]) das Silbernitrat durch ein Quecksilbersalz zu ersetzen; diese Abänderung würde das Filtriren und Auswaschen des Bromsilbers ersparen, da das Quecksilber mit Brom eine lösliche und flüchtige Verbindung bildet. Salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid erschienen jedoch für den genannten Zweck nicht geeignet, weil Schwefelwasserstoff in den Lösungen dieser Quecksilbersalze, so lange die letzteren im Ueberschusse vorhanden sind, weisse sulfobasische Niederschläge erzeugt, welche sich nur schwer auf einem Filter sammeln lassen. Dagegen gibt eine Lösung von Quecksilbercyanid auch dann normales Quecksilbersulfid, wenn auch nur Spuren von Schwefelwasserstoff vorhanden sind, doch ist bei Anwendung einer einfach wässrigen Lösung das enstandene Quecksilbersulfid colloidal und geht durch das beste Filtrirpapier. Eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid zeigt ein ähnliches Verhalten.

Dieser Schwierigkeit begegnet der Verfasser dadurch, dass er die wässrige Lösung des Quecksilbercyanids mit Chlorammonium versetzt;

---

1) Rev. univ. **28**, 406.

2) Zeitschrift f. angew. Chem. 1888, S. 311.

in dieser Lösung wird durch Schwefelwasserstoff ein schön schwarzer, flockiger Niederschlag hervorgerufen, welcher leicht auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen werden kann. Das so erhaltene Quecksilbersulfid löst sich leicht und vollständig bei der Behandlung mit Bromwasser, besonders in der Wärme, und gibt dabei Schwefelsäure und Quecksilberbromid.

de Koninck hat in Gemeinschaft mit Ad. Lecrenier diese Methode auf ihre Anwendbarkeit geprüft, indem er eine genau bekannte Menge von reinem Schwefelwasserstoffgas durch eine Quecksilberlösung leitete, welche 4 Procent Quecksilbercyanid und 2 Procent Chlorammonium enthielt. Das erzeugte Quecksilbersulfid wurde mit überschüssigem Bromwasser behandelt und die erhaltene Lösung heiss mit Chlorbaryum gefällt.

Der aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt berechnete Schwefelwasserstoff stimmte mit der angewandten Menge sehr gut überein.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber Zuckerbestimmungen liegt eine grosse Anzahl bisher noch nicht zur Besprechung gelangter Arbeiten vor; nachstehend berichten wir über die auf die allgemeinen Methoden bezüglichen.

Zur Bestimmung des Gehaltes reiner Rohrzuckerlösungen aus dem specifischen Gewicht hat C. Scheibler auf Grund der Gerlach'schen Bestimmungen Tabellen für wässrige Rohrzuckerlösungen in aufsteigenden Werthen von 0,01 % für die Temperatur von 15° C. und weiter Tabellen zur Umwandlung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen specifischen Gewichte auf Normaltemperatur berechnet. Wir verfehlen nicht auf dieselben hier aufmerksam zu machen.[1])

Ueber die Beziehungen zwischen Dichte, Graden Brix oder Balling und Graden Baumé hat N. v. Lorenz[2]) eine Abhandlung ver-

---

[1]) Berlin bei Friedländer & Sohn, 1891.

[2]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirthschaft 1891, Heft IV; vom Verfasser eingesandt.

öffentlicht, in welcher er Formeln zur Umrechnung dieser Grössen in einander ableitet. Wir müssen uns darauf beschränken, auf dieselben hinzuweisen.

Alberti und Hempel[1]) haben nachgewiesen, dass bei der Bestimmung der Grade Brix in Melassen verschiedene Werthe erhalten werden, wenn man entweder mit dem Pyknometer das specifische Gewicht der unverdünnten Melasse ermittelt, oder die Bestimmung mit dem Aräometer vornimmt, nachdem man mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt hat. Die Differenzen werden um so grösser, je mehr Nichtzucker die Melasse enthält. Da in der Anlage B zu den Ausführungsbestimmungen des Bundesrathes zum Zuckersteuergesetz (diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. *6*) beide Methoden als zulässig angegeben sind, so können hierdurch Schwierigkeiten erheblicher Art eintreten.

Die Verfasser befürworten, die Bestimmung nur mit der unveränderten Melasse auszuführen und die Verdünnungsmethode vollständig abzuschaffen.

R. Frühling und J. Schulz[2]) bestätigen die Angaben von Alberti und Hempel und stimmen auch bezüglich der alleinigen Empfehlung der Pyknometerwägung mit unverdünnter Melasse mit diesen Autoren völlig überein.

Bezüglich der Ausführung der Polarisation weist J. Seyffart[3]) darauf hin, dass nur dann ein ganz sicherer Nullpunkt für die Beobachtung vorhanden ist, wenn die in das Auge gelangenden Lichtstrahlen sämmtlich genau parallel der Axe des Rohres verlaufen, da z. B. bei Halbschattenapparaten, wenn man in der Mitte des Gesichtsfeldes gleiche Helligkeit der beiden Felder beobachtet, eine schwache Beschattung der oberen oder unteren Hälfte des Gesichtsfeldes wahrzunehmen ist, wenn man mit dem Auge nach links oder rechts rückt. In gleicher Weise tritt eine derartige Wirkung ein, wenn zwar die Stellung des Auges die richtige ist, dagegen die Stellung der Beleuchtungslampe nicht so ist, dass das Flammenmittel mit der Axe des Beobachtungsrohres übereinstimmt. Auch durch mehr oder weniger grosse Helligkeit kann bei unveränderter Stellung der Lampe eine Verschiebung des Nullpunktes eintreten. Ebenso kann der Lampencylinder, wenn er sich während der

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 573.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 55.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 178.

Beobachtungszeit verschieden erwärmt, in Folge auftretender Spannungen Fehler ähnlicher Art hervorbringen. Der Verfasser empfiehlt deshalb die Anwendung von Thoncylindern mit offenem Seitenstutzen. Für ganz genaue Untersuchungen ist es aus den oben angeführten Gründen nöthig, jedesmal vor der eigentlichen Beobachtung den Nullpunkt des Apparates zu controliren.

Auch Degener[1]) hebt die von Seyffart angegebenen Fehlerquellen, Veränderung der Lampenstellung, Schwankungen des Gasdrucks, respective Oelniveaus, etc. hervor und gibt an, dass die Ablesung dadurch bis 0,5^{0} falsch werden könne. Auch Lösungen, die nicht ganz klar sind, liefern unrichtige, fast immer zu hohe Resultate.

Herles[2]) macht darauf aufmerksam, dass, auch wenn sonstige bekannte Fehler, wie nicht parallele Deckgläschenflächen etc., nicht vorliegen, doch beim Drehen des Polarisationsrohres um seine Axe Ablesungsverschiedenheiten eintreten, und empfiehlt deshalb stets mehrere Ablesungen unter Drehung des Rohres vorzunehmen und den sich aus denselben ergebenden Mittelwerth anzunehmen.

Wartze[3]) macht auf die Möglichkeit aufmerksam, dass Polarisationsdifferenzen dadurch herbeigeführt werden können, dass die Temperatur, bei welcher polarisirt wird, nicht mehr die gleiche ist, wie die, welche bei der Einstellung des Volumens der Zuckerlösung zur Marke herrschte.

Die Versammlung der österreichisch-ungarischen Zucker-Chemiker[4]) vom 31. Mai 1892 beschloss die allgemeine Anwendung der Halbschattenpolarisationsapparate und die Ausschliessung der Farbenapparate, wenigstens für Handelsanalysen. Auf die im übrigen von den österreichisch-ungarischen Zucker-Chemikern gefassten Beschlüsse über einheitliche Zuckeruntersuchungsmethoden[5]) können wir hier nur mit dem Bemerken verweisen, dass die Vereinbarungen in vielen Punkten

---

1) Deutsche Zuckerindustrie 12, 1541; durch Chemiker-Zeitung 12, R. 6.

2) Böhm. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 14, 423; durch Chemiker-Zeitung 14, R. 227.

3) Deutsche Zuckerindustrie 30, 16; durch Chemiker-Zeitung 13, R. 135.

4) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 20, 471; durch Chemiker-Zeitung 15, R. 25.

5) Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1891, S. 40 u. 507; durch Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 524 u. 586.

mit denen des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches[1]) übereinstimmen.

C. A. Crampton, H. W. Wiley und O. H. Tittmann[2]) haben im Auftrage der Regierung der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika eine ganz ausführliche Anleitung zur Bestimmung des Zuckergehaltes durch Polarisation ausgearbeitet, auf welche wir nicht verfehlen wollen hier aufmerksam zu machen.

Im Anschluss daran seien die von B. B. Ross, Maurice Bird und W. P. Martin[3]) im Auftrag des Vereins der Zuckerchemiker von Louisiana angegebenen Vorschriften zur Untersuchung von Zucker erwähnt, die sich im wesentlichen auch auf die Polarisationsmethode beziehen.

Ueber die Normalgewichte für die französischen und deutschen Saccharimeter (Polarisationsapparate) haben R. Nasini und V. Villavecchia[4]) eine Abhandlung veröffentlicht, auf die wir hier nur hinweisen können.

Ueber die sogenannte Birotation der Zuckerarten haben E. Parcus und B. Tollens[5]) Studien gemacht, auf die wir hier nur kurz eingehen können, da sie für die analytische Anwendung der Polarisationsmethode nicht direct von Bedeutung sind.

Die Verfasser drücken das allgemeine Ergebniss ihrer Untersuchungen in folgenden beiden Sätzen aus:

1. Von den bisher auf variabele Drehung untersuchten Zuckerarten zeigt nur die Dextrose das der Bezeichnung »Birotation« zukommende Verhältniss der Anfangsdrehung zur bleibenden Drehung 2 : 1, bei der Xylose ist das Verhältniss grösser als 4 : 1, bei der Arabinose und dem Milchzucker wie circa 8 : 5 und so weiter, und man sagt deshalb besser »Mehrdrehung« bei solchen Zuckerarten, deren Anfangsdrehung wie bei Dextrose, Xylose und so weiter die grössere ist, und »Wenigerdrehung« bei solchen wie »Maltose«, deren Anfangsdrehung die kleinere ist und allmählich zur constanten Enddrehung anwächst.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 609.

2) Journal of analytical and applied chemistry **5**, 385.

3) Journal of analytical and applied chemistry **4**, 1.

4) Pubblicazione del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, Roma Tipografia nazionale di G. Bertero 1891; von den Verfassern eingesandt.

5) Liebig's Annalen der Chemie **257**, 160.

2. Die Abnahme, respective Zunahme, der Drehung findet in regelmässiger Weise statt, und die (von den Verfassern aufgestellten) Curven erlauben für jede Zeit nach der Lösung und für die Temperatur 20° die betreffende specifische Drehung zu ermitteln.

Zur Klärung der zu polarisirenden Lösungen ist vor kurzem von Herles[1]) die Anwendung von basischem Bleinitrat empfohlen worden. Stift[2]) hat dieses neue Klärmittel eingehend untersucht und im allgemeinen sehr günstige Resultate erhalten. Er erhielt sehr klare Lösungen, die nur in Ausnahmefällen noch eine Behandlung mit Knochenkohle erforderten. Auch bei der Herzfeld'schen Inversionsmethode[3]) ist das Klärmittel anwendbar, nur muss, weil durch den Einfluss des gebildeten Alkalinitrats eine stärkere Drehung des Invertzuckers eintritt, eine höhere Inversionsconstante (143,47) in Rechnung gebracht werden. Eine allgemeine Einführung in die Handelsanalyse befürwortet der Verfasser jedoch vorerst noch nicht, da erst noch weitere Erfahrungen zu sammeln seien.

Weisberg[4]) stellte Studien über den Einfluss von Bleiessig auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers an und fand, dass ein Zusatz von 1—1,5 *cc*, wie er allgemein üblich ist, in alkoholischer Lösung das Drehungsvermögen beträchtlich vermindert, in wässriger dagegen nicht beeinträchtigt. Zur Erklärung dieser Erscheinung führt der Verfasser an, dass sich eine in Alkohol und auch in Wasser unlösliche, dagegen in wässriger Zuckerlösung leicht lösliche Bleioxyd-Zuckerverbindung bildet, welche sich in der alkoholischen Lösung ausscheidet.

H. Claassen[5]) führt aus, dass Bleiessig aus reinen alkoholischen Zuckerlösungen, sowie aus solchen, die nur anorganische Nichtzuckerstoffe enthalten, ganz erhebliche Mengen von Zucker ausfällt, dass die Gegenwart organischer Nichtzuckerstoffe aber eine Ausscheidung des Zuckers verhindert, so dass bei den praktisch in der Zuckerindustrie vorkommenden Fällen die vorsichtige Anwendung des Bleiessigs auch bei alkoholischen Lösungen ganz unbedenklich sei. Alkoholische Lösungen, die an und für sich nur geringe Mengen der sauren Bestand-

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 88.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie **20**, 458; durch Chemiker-Zeitung **15**, R. 251.

3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 84.

4) Sucrerie Belge **18**, 162; durch Chemiker-Zeitung **12**, R. 1.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 467.

theile der Rüben aufnehmen, bedürfen zur Klärung nur einen schwach basischen Bleiessig.

Der Verfasser empfiehlt folgende Vorschrift zur Herstellung geeigneten Bleiessigs.

In 1 *l* Wasser werden 500 *g* Bleizucker unter schwachem Anwärmen gelöst. Die Lösung wird mit 30 *g* Bleiglätte einige Zeit geschüttelt, dann vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat gut verschlossen aufbewahrt. Ein solcher Bleiessig hat ein specifisches Gewicht von etwa 1,18—1,19.

Ueber die Absorption von Zucker durch Knochenkohle hat E. Bauer[1]) Versuche angestellt, deren Resultate er in folgender Weise zusammenfasst:

Die procentuale Absorption des Zuckers nimmt, wie Walberg beobachtete, mit der Concentration ab.

Die Form der Knochenkohle beeinflusst die Wirkung, ebenso wie mechanische Bewegung.

Der Salzgehalt der Melasse bewirkt keine Verminderung der Absorption.

In Verhältnissen, wie sie den bei der Untersuchung von Nachproducten angewendeten entsprechen, ist die Absorption in 20 Minuten beendet. In den ersten Minuten ist die Wirkung naturgemäss am stärksten, nimmt jedoch allmählich ab.

Eine Inversion des Zuckers findet dabei nicht oder doch nur höchst unbedeutend statt, und hat dieselbe auf die Abnahme der Polarisation keinen Einfluss.

In salzsaurer Lösung findet, unbeschadet der Absorption des Farbstoffs, eine verhältnissmässig ganz unbedeutende Aufnahme von Zucker statt. Es ist diese Erscheinung nicht etwa auf die Charakterverschiedenheit des Invertzuckers zurückzuführen, sondern wahrscheinlich auf die Eigenschaft der Säure, von den Poren leichter aufgenommen zu werden und in Folge dessen die Aufnahme des Zuckers zu verhindern. Die gleiche Eigenschaft der nicht invertirenden Essigsäure bestätigt diese Ansicht.

Eine Gleichmässigkeit der Absorption bei verschiedenen Producten ist nicht wahrnehmbar. In reiner Zuckerlösung wird mehr absorbirt als in Melasse und in dieser wiederum mehr als in Osmosewasser.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 384.

Ein constanter Factor lässt sich auch bei sorgfältiger Einhaltung derselben Bedingungen nicht in Anrechnung bringen. Die Eigenschaft der Essigsäure, die Absorption des Zuckers, jedoch nicht jene der Farbstoffe zu verhindern, kann benutzt werden, um den durch die für Farbenapparate oft nicht zu umgehende Anwendung der Knochenkohle entstehenden Fehler zu compensiren.

Hubert Edson[1]) erinnert an die schon vor 20 Jahren ausgeführten, inzwischen von G. L. Spencer völlig bestätigten Untersuchungen von C. Haughton Gill[2]), wonach die Anwendung von Bleiessig zum Klären bei Invertzuckerlösungen Polarisationsfehler dadurch hervorruft, dass sich eine Bleiverbindung der Lävulose ausscheidet, während die Dextrose keine solche Verbindung bildet. Durch Zusatz von schwefliger Säure, oder nach Spencer Essigsäure, wird die Invertzuckerbleiverbindung zersetzt und man erhält richtige Polarisationswerthe.

Edson führt weiter an, dass der Bleiessigzusatz auch häufig gemacht wird, um Zuckerlösungen, deren Untersuchung nicht sofort ausführbar ist, unverändert aufzubewahren, um nachträglich den Gehalt an Rohrzucker, sowie den an reducirendem Zucker bestimmen zu können. Der Verfasser studirte nun durch vergleichende Versuche mit und ohne Zusatz von Bleiessig die Zulässigkeit dieser Methode und fand, dass namentlich auch die Bestimmung des reducirenden Zuckers durch den Bleiessigzusatz beeinträchtigt wird, und zwar ohne dass sich eine bestimmte Gesetzmässigkeit dieses Einflusses erkennen lässt.

Da beim Zusatz von Bleiessig nach dem oben Gesagten doch mit Essigsäure angesäuert werden muss, so versuchte der Verfasser statt dessen die Anwendung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Die klärende Wirkung ist zwar keine besonders gute, doch steht sie nicht hinter der des Bleiessigs mit Essigsäurezusatz zurück. Die Beeinflussung der Polarisation sowohl, als auch die der Bestimmung des reducirenden Zuckers fand der Verfasser ausserordentlich gering, für praktische Zwecke gradezu verschwindend. Auch über die Conservirung von Zuckerlösungen durch Zusatz von neutralem Bleiacetat theilt der Verfasser Versuche mit, bei denen nach 100stündigem Stehen so gut wie keine Veränderung der Drehung und des Reductionsvermögens gefunden wurde.

---

1) Journal of analytical chemistry **4**, 381.

2) Vergl. diese Zeitschrift **10**, 490.

Zur Klärung opalisirender Zuckerlösungen vor der Polarisation empfiehlt C. Rytel[1]) fein zerriebene, durch Seidengaze gesiebte Kreide, die mit Wasser ausgewaschen, filtrirt und dann so weit getrocknet wird, dass sie ein mehliges Pulver darstellt. Derartige Kreide vertheilt sich leicht in der zu klärenden Flüssigkeit und wirkt vorzüglich. Völlig getrocknete Kreide wird schwer benetzt und bildet Klümpchen.

Die Bestimmung von Zucker mit alkalischer Kupferlösung ist von H. E. L. Horton[2]) einem genauen Studium unterworfen worden. Die Resultate desselben sollen in einer Reihe von Artikeln publicirt werden, von denen sich der erste damit beschäftigt, die grosse Verschiedenheit der für die Fehling'sche Lösung angegebenen Vorschriften, welche alle aufgeführt sind, darzuthun. Den weiteren Versuchen legt der Verfasser die Soxhlet'sche Lösung zu Grunde, weil deren Verhalten bis jetzt am genauesten studirt ist. Darüber, ob die Seignettesalzlösung frisch hergestellt sein muss oder aufbewahrt werden kann, hat der Verfasser Versuche angestellt, von denen er folgende als Beispiele angibt:

Alter der Lösung	Gehalt an NaOH in 500 *cc* der Lösung	Verbrauch an *cc* Dextroselösung
Frisch bereitet	52 *g*	24,03
4 Monate alt	52 «	24,08
Frisch bereitet	40 «	23,77
4 Monate alt	40 «	23,93
Frisch bereitet	70 «	24,93
4 Monate alt	70 «	24,73

Diese Versuche zeigen, dass längere Zeit aufbewahrte alkalische Seignettesalzlösungen genau die gleichen Werthe liefern, wie frisch bereitete.

Ueber den Einfluss der Alkalimenge auf die Resultate der Bestimmung hat der Verfasser folgende Versuche ausgeführt, bei denen er im Uebrigen ganz nach Soxhlet's Vorschrift verfuhr und sich einer Lösung von reiner Dextrose bediente. Hinsichtlich der Herstellung der Dextrose müssen wir auf das Original verweisen.

Bei Anwendung von je 25 *cc* Kupferlösung (enthaltend 34,639 *g* in 500 *cc*) und 25 *cc* Seignettesalzlösung (enthaltend 173 *g* dieses Salzes

[1]) Przegl. techn. **24**, 49; durch Chemiker-Zeitung **12**, R. 30.
[2]) Journal of analytical chemistry **4**, 370.

neben wechselnden Natronmengen in 500 *cc*) wurden bei 2 Minuten langem Kochen folgende Mengen einer 1procentigen Dextroselösung verbraucht:

g NaOH in 500 *cc* Lösung	*cc* Dextrose-lösung	1 *cc* Fehling'sche Lösung = *mg*	Bemerkungen.
80	—	—	Endpunkt nicht zu bestimmen.
70	24,93	4,987	Lösung gelb, Endpunkt scharf.
60	23,86	4,772	
52	24,08	4,816	
40	23,77	4,754	Lösung weniger gelb, Endpunkt schwach.
30	24,18	4,836	Lösung schwach gelb, Endpunkt scharf.
20	24,10	4,820	

Versuche zur Ausarbeitung einer gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung, bei welcher ein constanter Reductionsfactor für den Zucker angenommen werden kann und somit die Tabellen von Allihn und Anderen entbehrlich werden, hat J. L. Fueling[1]) angestellt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate lassen erkennen, dass wenn man 25 *cc* Zuckerlösung und für jeden Cubikcentimeter einer einprocentigen Zuckerlösung 1 *cc* Kupferlösung, 1 *cc* alkalische Seignettesalzlösung und 2 *cc* Wasser, für jeden Cubikcentimeter einer halbprocentigen Zuckerlösung 0,5 *cc* Kupferlösung, 0,5 *cc* Seignettesalzlösung und 1 *cc* Wasser nimmt, wenn man also die Menge der Reagentien der Concentration der Zuckerlösungen anpasst, für jede Zuckerart ein constanter Reductionsfactor angenommen werden kann.[2])

Praktische Bedeutung hat dieses Ergebniss zunächst noch nicht, da man ja die Concentration der Zuckerlösung kennen muss, um die Menge der anzuwendenden Reagentien festzustellen. Der Verfasser hofft seine Methode so ausbilden zu können, dass sie auch bei Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt anwendbar ist.

---

[1]) Journal of analytical chemistry 4, 386.

[2]) Fueling fand für 2 Minuten Kochdauer den Factor zur Umrechnung des gewogenen Kupfers in Dextrose zu 0,5808, in Invertzucker zu 0,5698.

Zur Erkennung des Endpunktes bei der titrimetrischen Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung empfiehlt Ch. E. Quinquaud[1]) eine Lösung von Hausenblase. Versetzt man einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit der Hausenblaselösung, so tritt eine Violettfärbung auf, so lange noch Kupfer vorhanden ist. Die Hausenblaselösung wird hergestellt, indem man 2,5 *g* Hausenblase mit 10 *cc* Kalilauge erwärmt und nach dem Abkühlen mit destillirtem Wasser auf 250 *cc* verdünnt.

B. B. Ross[2]) führt die Prüfung auf Kupfer mit Ferrocyankalium in der Weise aus, dass er ein Filterchen mit der Spitze nach unten in der Flüssigkeit schwimmen lässt und von der nach Innen filtrirten klaren Lösung mit einem capillar ausgezogenen, mit einer Kautschukkappe versehenen Saugpipettchen einige Tropfen entnimmt, die dann in bekannter Weise geprüft werden. Für jede neue Prüfung verwendet man ein neues Filterchen.

H. Causse[3]) schlägt vor, die Bildung eines Kupferoxydulniederschlags dadurch ganz zu umgehen, dass man der Fehling'schen Lösung Ferrocyankalium zusetzt, hierdurch wird die Kupferlösung nicht verändert, aber eine sofortige Auflösung des beim Einfliessen der Zuckerlösung ausgeschiedenen Kupferoxyduls herbeigeführt, indem dabei die blaue Farbe der Lösung immer mehr abnimmt. Sobald sie ganz verschwunden ist, ist der Endpunkt erreicht. Im Uebrigen wird genau wie gewöhnlich verfahren. Sobald man die Kochflasche vom Feuer nimmt, wird die Flüssigkeit dunkel und scheidet einen braunen Niederschlag aus.

Die Zuckerbestimmung mit Ost'scher Lösung[4]) hat M. Schmoeger[5]) einem eingehenden Studium unterworfen. Zunächst bestätigt der Verfasser die Richtigkeit der von Ost angegebenen Reductionswerthe bei Dextrose, Milchzucker und Invertzucker, wobei er namentlich in den letzteren beiden Fällen etwas, aber nur unbedeutend höhere Kupfermengen fand. In gleicher Weise fand der Verfasser die

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. **14**, 462; durch chem. Centralbl. [III. F.] **18**, 604.

2) Journal of analytical chemistry **4**, 427.

3) Bulletin de la société chimique de Paris **50**, 625.

4) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 637 und **30**, 631.

5) Zeitschrift des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches 1891, S. 785 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **24**, 3610; vom Verfasser eingesandt.

von Ost als Vorzug seiner Lösung hervorgehobene Eigenschaft, durch Rohrzucker nicht, oder so gut wie nicht, reducirt zu werden. Die concentrirtere Ost'sche Lösung ergibt bei Invertzuckerbestimmungen in Gegenwart von Rohrzucker bis zur gleichen Menge des Invertzuckers durchaus richtige Werthe. Handelt es sich darum, den Invertzucker neben sehr viel Rohrzucker zu bestimmen, so ist es geeigneter, die verdünntere Ost'sche Lösung[1]) zu benutzen, von welcher auch Schmoeger constatirt, dass sie sehr beständig gegen Rohrzucker ist.[2])

Als Uebelstände der Ost'schen Lösung hebt der Verfasser hervor: 1. dass sich mit derselben in Kalk enthaltenden Zuckerlösungen keine richtigen Bestimmungen auszführen lassen, da stets kohlensaurer Kalk mitgefällt wird, was bei Fehling'scher Lösung nicht der Fall ist; es ist demnach eventuell erst der Kalk aus der Zuckerlösung durch einen mässigen Ueberschuss von Oxalsäure zu entfernen; 2. dass die Lösung beim Kochen mit Wasser oder einem grösseren Volumen Zuckerlösung Ausscheidungen von schwarzem Kupferhydroxyd liefert.

Die verdünntere Lösung ist zwar von diesem Uebelstand frei, enthält aber für manche Zwecke dann wieder zu wenig Kupfer.

Diese beiden Umstände zeigen sich namentlich bei der Anwendung der Ost'schen Lösung zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch als hinderlich.

In Bezug auf die Haltbarkeit der Ost'schen Lösung stimmen die Erfahrungen Schmoeger's nicht ganz mit den Angaben von Ost überein.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Weine hatte B. Proskauer[3]) Mittheilungen gemacht, welche im Allgemeinen mit Angaben

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 638 (2)

[2]) Bei 5 Minuten langem Kochen von 100 *cc* der Lösung mit 50 *cc* Rohrzuckerlösung (enthaltend 10 *g* Rohrzucker) wurden 4 *mg* Kupfer reducirt, die sich vor dem Abfiltriren überhaupt nicht als Ausscheidung erkennen liessen.

[3]) Diese Zeitschrift **31**, 470.

von Friedrich Schaumann[1]) gut übereinstimmen. G. Baumert[2]) hat nun über die unter seiner Leitung angestellten Versuche Schaumann's ausführlicher berichtet. Baumert und Schaumann scheiden wie v. Toerring[3]) das Glycerin aus dem (entgeisteten) Weine durch Destillation ab und bestimmen den Glyceringehalt des Destillates nach Benedikt und Zsigmondi[4]) oder einfacher nach Planchon[5]). Der benutzte Apparat, sowie die Arbeitsweise weicht jedoch von v. Toerring ab. Das von den Verfassern benutzte Destillationsgefäss[6]) besteht im Wesentlichen aus einer U-Röhre, deren weiter Schenkel einen das Ueberspritzen des heftig bewegten Röhreninhaltes verhindernden, birnförmigen Aufsatz trägt, welcher in einen Liebig'schen Kühler mündet. Der engere Schenkel des Destillationsgefässes, welches mit einem aus Asbestpappe hergestellten, cylindrischen Luftbade umgeben wird, ist mit einem Dampfüberhitzer[7]) verbunden.

Man bereitet nun das Untersuchungsobject vor, indem man 50 oder 100 *cc* Wein in einer Schale mit 1—2 *g* Calciumcarbonat auf etwa die Hälfte eindampft und den auf diese Weise entgeisteten und neutralisirten Rückstand in den weiteren Schenkel des U-förmigen Destillationsgefässes bringt. Nachdem letzteres mittelst des Luftbades so weit erhitzt ist, dass sich im oberen Theile Wassertropfen verdichten, lässt man den überhitzten Dampf durchströmen und sammelt 200 *cc* Destillat in einem Kolben.

Man könnte nun aus dem specifischen Gewichte oder dem Brechungsexponenten des Destillates den Glyceringehalt ermitteln, besonders wenn man erwägt, dass sich Glycerinlösungen durch Verdunsten ohne nennenswerthen Verlust an Glycerin bis auf etwa 50 Procent Glyceringehalt concentriren lassen. Die Verfasser ziehen jedoch vor das 0,2—0,3 *g* Glycerin enthaltende Destillat mit 10—12 *g* Aetzkali, welches von Oxalsäure frei sein muss, zu versetzen. Nach erfolgter Lösung und Abkühlung

---

1) Zeitschrift f. Naturwissenschaften **64**, 270.

2) Archiv d. Pharm. **231**, 324.

3) Diese Zeitschrift **28**, 363.

4) Diese Zeitschrift **25**, 587.

5) Diese Zeitschrift **28**, 356.

6) Von Max Kaehler & Martini in Berlin.

7) Derselbe besteht aus einem zur conischen Spirale aufgewundenen und mit einem Eisenblechmantel umgebenen, eisernen Rohre, welches von einem kräftigen Brenner erhitzt und von dem in einem beliebigen Dampfentwickler erzeugten Wasserdampfe durchströmt wird.

wird kalt gesättigte Permanganatlösung zugesetzt, bis eine bleibend rothviolette Färbung der Mischung den Ueberschuss des Reagens anzeigt. Man erhitzt nun die Mischung auf Asbestpappe langsam zum Sieden und leitet nach etwa $^1/_2$ Stunde einen Strom von Schwefeldioxyd [1]) ein, bis nicht allein die Flüssigkeit entfärbt, sondern auch der schlammige Manganniederschlag wieder gelöst ist. Man setzt nun concentrirte Essigsäure zu, erhitzt, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd vollständig verschwunden ist und fügt der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalciumlösung zu. Während des Erkaltens scheidet sich nun ein Gemenge von Calciumoxalat und Calciumsulfat ab, welches man nach dem Absetzen auf einem Asbestfilter sammelt und mit heissem Wasser auswäscht, bis die Waschflüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einige Tropfen Permanganatlösung (1:1000) nicht mehr entfärbt. Der Niederschlag wird dann sammt dem Asbest in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz von reiner verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze mit Permanganatlösung titrirt, welche auf Normal-Oxalsäure eingestellt war. 90 Theile so gefundener Oxalsäure entsprechen 92 Theilen Glycerin.

Einfacher, aber minder genau, ist die Bestimmung des Glycerins nach Planchon. Sie setzt voraus, dass die betreffende Glycerinlösung — das Weindestillat — völlig frei ist von anderen, durch Permanganat

---

[1]) Aus Mononatriumsulfitlösung und Schwefelsäure entwickelt. Nach Carl Mangold (Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 400) ist bei gleichzeitiger Einwirkung von freier schwefliger Säure und Mangansuperoxyd eine Zerstörung der vorhandenen Oxalsäure zu befürchten. Er reducirt daher mit Natriumsulfit, oder noch besser, nach Herbig's Vorgange, mit Wasserstoff-Superoxyd. Nach Mangold's Versuchen wird zur Glycerinbestimmung am besten die 0,2—0,4 *g* Glycerin enthaltende Lösung (300 *cc*) in einem Literkolben mit 10 *g* Kalihydrat versetzt, hierauf in der Kälte unter Umschütteln so viel fünfprocentige Kaliumpermanganatlösung zufliessen lassen, als der anderthalbfachen theoretisch erforderlichen Menge entspricht (auf 1 Theil Glycerin also 6,87 Theile Kaliumpermanganat). Man lässt nun etwa eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen (Erwärmen ist nicht erforderlich) und setzt dann unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses Wasserstoffsuperoxyd hinzu bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt bis zur Marke, mischt gut, filtrirt 500 *cc* ab, erhitzt das Filtrat im Kochkolben eine halbe Stunde lang zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydes, lässt auf etwa 60° abkühlen und titrirt nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon. Die Gegenwart von Buttersäure beeinträchtigt die Bestimmung nicht, weil diese Säure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erst nach andauerndem Kochen (zu Oxalsäure u. s. w.) oxydirt wird.

oxydirbaren Substanzen. Die Methode ist in dieser Zeitschrift **28**, 356 so beschrieben, dass hier nur zuzusetzen sein dürfte, wie die Verfasser der Schwierigkeit begegnet sind, welche die aus dem Oxydationsgemisch sich entwickelnden Wasserdämpfe bereiten. Zur Beseitigung der Hauptmenge des Wassers lässt man nämlich die Dämpfe aus dem Zersetzungskolben erst durch ein aufrecht gebogenes, als Rückflusskühler dienendes Rohr in einen leeren, nöthigenfalls in kaltes Wasser eingesenkten Kolben[1]) eintreten, an den sich dann die Trocken- und Absorptionsapparate in bekannter Weise anschliessen.

Die Aufgabe, Tuberkelbacillen im Sputum nachzuweisen, tritt so häufig an den praktischen Analytiker heran, dass es nicht ungerechtfertigt sein dürfte, ein einfaches Verfahren des bezüglichen Nachweises hier zu erwähnen. Nach P. Kaufmann[2]) wird das auf dem Deckglase in üblicher Weise fixirte Präparat[3]) mit heissem Carbol-Fuchsin[4]) gefärbt und sodann in siedendem oder 98—99° C. heissem Wasser etwa 3 Minuten lang hin und her geschwenkt, so dass gerade noch auf dem Präparat ein schwacher, rosiger Schimmer sichtbar ist. Durch diese Behandlung werden die meisten Bakterien entfärbt, während die Tuberkelbacillen (und die Leprabacillen) der Entfärbung widerstehen, beziehungsweise zur Entfärbung eine erheblich längere Zeit gebrauchen.

Die Tuberkelbacillen erscheinen dann bei der mikroskopischen Beobachtung dunkelroth auf grauweisslichem Grunde.

Zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins eignet sich nach J. Lewkowitsch[5]) sowohl die Methode der Ermittelung der Acetylzahl (Benedikt und Ulzer[6]) als auch die Ermittelung der Jodzahl (Methode v. Hübl[7]). Die Anwendbarkeit der ersteren Methode prüfte Lewkowitsch, indem er reines Cholesterin mit der $1^1/_2$fachen Menge Acetanhydrid am Rückflusskühler kochte, das Reactionsproduct auf dem

---

1) Ich würde einen mit Wasser gekühlten Rückflusskühler vorziehen, weil in dem gekühlten Kölbchen durch das Condensationswasser immer noch Kohlensäure absorbirt und der Wägung entzogen werden kann. W. L.

2) Centralbl. f. Bakteriologie **12**, 142; durch Chem. Centralbl. **43**, II, 619.

3) welches jedoch in möglichst dünner Schicht aufgetragen sein muss.

4) Ziehl'sche Lösung: 1 *g* Fuchsin, 10 *g* Alkohol, 5 *g* krystallisirtes Phenol, 100 *g* destillirtes Wasser.

5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 65.

6) Diese Zeitschrift **27**, 524.

7) Diese Zeitschrift **25**, 432.

Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit warmem Wasser wusch, das Filter sammt Niederschlag im Kolben mit einer genau gemessenen Menge überschüssiger, titrirter, alkoholischer Kalilösung kochte und das zur Zerlegung der Acetylverbindung verbrauchte alkoholische Kali durch Zurücktitriren des überschüssigen Alkalis bestimmte. Bei Anwendung von 1,56—1,96 *g* Cholesterin wurde die Verseifungszahl 137,4—132,4 gefunden; theoretisch würde 135,5 gefunden werden müssen.

Bei Anwendung von 0,606, beziehungsweise 0,561 *g* Cholesterin, welches, in 50 *cc* Chloroform gelöst, mit 25 *cc*[1]) der Hübl'schen Jod- und Quecksilberchloridlösung in Alkohol behandelt wurde, fand Verfasser die Jodzahlen 68,09, beziehungsweise 67,3, während die Theorie 68,3 erfordert.

Lewkowitsch macht schliesslich noch darauf aufmerksam, dass die Liebermann'sche Cholostolreaction mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure leicht mit der Storch'schen Harzreaction verwechselt werden kann.[2])

Zur Erkennung der Bernstein-Imitationen hat Otto Helm[3]) Anleitung gegeben. Die durch Zusammenpressen der gehörig sortirten und auf 100° C. erhitzten Bernsteinabfälle erhaltene Bernstein-Imitation (gepresster Bernstein) zeigt, wenn die Pressstücke durchsichtig sind, eine nur dem geübten Auge kenntliche Eigenthümlichkeit. Hält man nämlich das betreffende Stück gegen das Licht, so zeigt sich dasselbe nicht ganz gleichförmig; das ganze Innere erscheint, namentlich wenn das Stück etwas gedreht wird, mit feinen, wellenförmigen Schlieren durchsetzt, entsprechend den Begrenzungsflächen der einzelnen Stückchen, aus welchen das Stück zusammengesetzt ist.

Natürlicher polirter Ostsee-Bernstein zeigt zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen im polarisirten Lichte schwach hervortretende Interferenzfarben, nur sehr selten lebhafte. Wird der Polarisator um 90° ge-

---

1) Ich möchte bei dieser Gelegenheit Bezug darauf nehmen, dass D. Holde (Chemiker-Zeitung **16**, 1176; Chem. Centralblatt **63**, II, 636) wenigstens für Leinöl, Mohnöl und Rüböl fand, dass man nur bei Anwendung eines Jodüberschusses von etwa 75% dem höchsten Jodaufnahmevermögen entsprechende Jodzahlen erhält. Der Jodtiter muss nach Beendigung der Versuche nochmals controlirt, danach die Veränderung der Jodlösung während der Titrirung berechnet und entsprechend in Anschlag gebracht werden.

2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 721.

3) Ind. Bl. 1892, S. 209; Pharm. Centralhalle **33**, 589.



dreht, so geht die betreffende Farbe in die complementäre über und so weiter, so dass bei einer vollen Umdrehung die Farben zweimal wechseln. Gewöhnlich werden die Farben Rothgrün und Orangeblau beobachtet. Ein aus kleinen Stückchen zusammengepresster Bernstein zeigt stets lebhafte Interferenzfarben neben einander und oft durch einander gemischt, welche je nach der Grösse der Stückchen, aus welchen das Untersuchungsobject zusammengesetzt ist, beim Wechseln des Sehfeldes ebenfalls wechseln. Oft sind alle Farben im Sehfeld vertreten und gehen bei einer Umdrehung des Polarisators um 90° in die Complementärfarben über.

Nicht völlig durchsichtigen Bernstein prüft man nach Klebs am besten mikroskopisch. Alle trüben und undurchsichtigen Bernsteine sind nämlich, wie Helm zuerst im Jahre 1877 beobachtete, im Innern mit mehr oder minder feinen, mikroskopischen, runden, ovalen oder länglichen Hohlräumen erfüllt. Die Grösse, Lage und Dichtigkeit dieser Hohlräume ist eine sehr verschiedene, und hierauf beruhen die Verschiedenheiten der im Handel vorkommenden Varietäten des trüben Bernsteins. Durch den beim Zusammenpressen des Bernsteins in der Kunstfabrikation angewendeten gewaltigen Druck (bis zu 3000 Atmosphären) werden diese Hohlräume zusammengepresst und erscheinen, unter dem Mikroskope betrachtet, gedrückt, oft dendritisch gestaltet. Ferner gibt Klebs an, dass man den flohmigen gepressten Bernstein daran erkennt, dass er ein mehr wolkiges Klar zeigt, bei welchem die Trübungen in parallelen Streifen über einander, etwa wie bei den Cirrus- oder Federwolken angeordnet sind. An den Uebergangsstellen vom Trüben zum Klaren bemerkt man bei durchfallendem Licht die gelbrothe, bei auffallendem Licht und dunklem Untergrunde die bläuliche Farbe, hervorgerufen durch die äusserst feinen Hohlräume, viel lebhafter und regelmässiger als bei echtem Bernstein.

Zu den eigentlichen Verfälschungsmitteln des Bernsteins gehört vor Allem der Copal. Derselbe ist weicher als Bernstein, daher leichter zu zerbrechen und zu zerschneiden. Bei der durch Reiben bewirkten Erwärmung wird Copal klebrig. Aether löst ihn an der damit benetzten Oberfläche leicht zu einer schmierigen Masse auf. Copal schmilzt leicht in der Flamme und stösst, stärker erhitzt, einen von Bernstein verschiedenen Geruch aus.

Der bisweilen verarbeitete mürbe Bernstein (Gedanit) unterscheidet sich vom echten Bernstein (Succinit) durch den Mangel an Bernsteinsäure, von welcher der Succinit 4—8% enthält.

Nachahmungen des Bernsteins durch gefärbtes Glas oder durch Celluloid sind sehr leicht an der Härte, beziehungsweise dem Geruch nach Campher (erforderlichenfalls beim Reiben), zu erkennen.

Die Identität von Cystin und Ulexin hat A. Partheil[1]) nachgewiesen. Bezüglich der Gewinnung des Alkaloides darf ich mich wohl auf das Original beziehen. Als wichtigste Eigenschaften und Reactionen des reinen Alkaloides gibt Verfasser folgende an: Aus Alkohol krystallisirt Cystin in grossen, farblosen, wasserfreien, prismatischen, an der Luft nicht zerfliesslichen Krystallen, aus der mit Aether überschichteten Lösung in Chloroform gewinnt man es in langen Nadeln, welche oft wetzsteinartig gekrümmte Flächen aufweisen. Zur Reinigung kleinerer Mengen Cystin ist Umkrystallisiren aus Ligroin zu empfehlen, welches die das Cystin begleitenden Farbstoffe selbst in der Siedehitze fast nicht löst und die Base beim Erkalten in Form fast farbloser Nädelchen abscheidet. Das Cystin besitzt die Formel $C_{11} H_{14} N_2 O$, es schmilzt bei 152—153 ^{0} (uncorrigirt) und lässt sich im luftverdünnten Raume sublimiren. Das Cystin ist in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther leicht, weniger leicht in Benzol, Amylalkohol, Aceton und käuflichem Aether, sowie in heissem Ligroin löslich. In kaltem Ligroin ist Cystin fast unlöslich; Petroläther, Schwefelkohlenstoff und reiner Aether lösen es nicht auf. Die Lösung des Cystins dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links[2]).

Das Cystin ist eine zweisäurige Base, welche mit Säuren meist gut krystallisirende Salze gibt. Bei der Behandlung nach Zeisel spaltet es keine Methylgruppe ab, liefert auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr kein Chlormethyl; aus dem Rohrinhalt konnte das Cystin unverändert wiedergewonnen werden. In stark alkalischer Lösung mit Permanganat behandelt, spaltet das Cystin Ammoniak ab, doch entzieht sich ein ansehnlicher Theil des Cystins der Zersetzung.

Das empfindlichste Reagens auf Cystin ist Kaliumwismuthjodid, welches mit dem Alkaloid einen braunen Niederschlag gibt. Ueber-

---

1) Archiv d. Pharm. **231**, 459.

2) Verfasser fand bei einer 1,9908 % Cystin enthaltenden wässrigen Lösung bei 17 °C. (specifisches Gewicht 1,0046) $\alpha D = - 4^0 47'$, woraus sich für reines Cystin αD zu $- 119^0 57'$ berechnet. Krystallisirtes Cystinnitrat gab in 1,9848-procentiger Wasserlösung (1,0075 specifisches Gewicht) bei 17 °C. $\alpha D = - 3^0 18'$, woraus sich für das Salz $\alpha D = - 82^0 37'$ ergibt.

giesst man (nach v. d. Moer) Cystin oder eines seiner Salze mit der Lösung eines Ferrisalzes, so entsteht eine blutrothe Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser oder beim Ansäuern wieder verschwindet. Fügt man aber der blutroth gefärbten Lösung einige Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so verschwindet die Farbe, um alsbald beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Blau überzugehen; man darf jedoch nur sehr gelinde erwärmen, andernfalls verschwindet auch die Blaufärbung wieder oder bleibt ganz aus. Die Reaction ist daher charakteristisch für Cystin, aber nicht sehr scharf.

Als Reagens auf Aloë empfiehlt L. Schoutelen[1]) concentrirte Boraxlösung. Dieselbe soll in aloëhaltigen Flüssigkeiten nach 20 bis 25 Minuten langer Einwirkung eine grüne Fluorescenz erzeugen, welche bei längerem Stehen wieder verschwindet. Die Reaction soll so deutlich sein, dass Aloë dieselbe selbst in Verdünnung von 1 : 10000 noch gibt.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber Bestimmung von Aceton im Harn. Nach M. und A. Jolles[2]) lässt sich Aceton neben anderen flüchtigen Stoffen im Destillat mit Phenylhydrazin nachweisen und quantitativ schätzen. Man destillirt und fängt das Destillat in einem mit Phenylhydrazinlösung von bekanntem Gehalt beschickten Péligot'schen Rohre auf. Ist Aceton vorhanden, so bildet sich das entsprechende Phenylhydrazon, dessen Menge nach H. Strache[3]) ermittelt wird. Da dasselbe von Fehling'scher Lösung nicht angegriffen wird, während Phenylhydrazin damit seinen Stickstoff abgibt, so lässt sich durch Vergleich des aus der ursprünglichen und aus der mit dem Destillat gemengten Phenylhydrazinlösung entwickelten Stickstoffvolums die Menge des übergegangenen Acetons berechnen. Normale Harne enthalten keine flüchtigen und zugleich auf Phenylhydrazin oxydirend einwirkenden Stoffe.

---

[1]) Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apoth.-Vereines **46**, 249.
[2]) Wiener med. Wochenschrift 1892, No. 17 u. 18.
[3]) Monatshefte für Chemie **12**, 524.

Vergleichende Bestimmungen nach Strache und nach Messinger gaben nahe übereinstimmende Resultate.

Nachweis und Bestimmung von Zucker im Harn. Eine bisher nicht beobachtete Zuckerart haben E. Salkowski und M. Jastrowitz[1]) im Harn eines Morphinisten gefunden. Der Harn gab mit Natronlauge und Kupfersulfat eine zwar zögernd auftretende aber starke Ausscheidung von gelbem Kupferoxydul, während Gährungsprobe und Polarisation negativ ausfielen. Bei langem (etwa $1^1/_2$ stündigem) Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat schied sich ein gut charakterisirtes Osazon ab, welches einmal aus Wasser umkrystallisirt citronengelb gefärbte, verfilzte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157—159° C. darstellte. Der niedrige Schmelzpunkt des Osazons gestattet den Nachweis des neuen Kohlehydrats auch neben Traubenzucker. Ein Gemenge desselben mit Phenylglukosazon lässt beim Umkrystallisiren aus wenig Wasser einen schwer löslichen Theil zurück, dessen Schmelzpunkt dem Phenylglukosazon entspricht, während die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystalle die Hauptmasse des neuen Osazons enthalten. Der positive Ausfall der Phenylhydrazinprobe darf fürderhin nur nach Bestimmung des Schmelzpunktes zu 204—205° C. auf Anwesenheit von Traubenzucker bezogen werden.

Als neue Reaction auf Traubenzucker empfiehlt O. Rosenbach[2]) Erhitzen mit Alkali und kalt gesättigter Nitroprussidnatriumlösung. Traubenzucker und Milchzucker geben dabei tief braunrothe oder orangerothe Färbung, die noch bei 0,1 % Zucker als dunkles Gelb mit einem Stich in's Roth erkennbar ist. Die Anwesenheit von Kreatinin stört insofern nicht, als die bekannte Kreatininreaction beim Erwärmen verschwindet. Hingegen können andere reducirende Stoffe des Harns Orangefärbung bedingen, in welchem Fall die Anstellung der Probe vor und nach der Vergährung Aufschluss gibt. Die gekochte Probe färbt sich bei Anwesenheit von Zucker durch Ansäuern lasurblau, während zuckerfreie Proben schmutziggrün werden.

Von weiteren einschlägigen Mittheilungen sei kurz hervorgehoben, dass O. Reinke[3]) die Bestimmung des Traubenzuckers im Harn durch Gährung, nach vorgängiger Sterilisirung, mit rein gezüchteter Hefe in einem

---

1) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1892, No. 19, S. 337.
2) Centralbl. f. klin. Medicin 13, 257.
3) Apotheker-Zeitung 7, 138.

mit Chlorcalcium- oder Schwefelsäureverschluss versehenen Kolben vornimmt und den Zuckergehalt aus dem durch die Kohlensäureentwickelung bedingten Gewichtsverlust berechnet.

Nachweis von Gallenbestandtheilen in thierischen Flüssigkeiten. Behufs Nachweis von Gallenfarbstoff im Blut lässt R. v. Jaksch[1]) 10—15 *cc* des durch Schröpfen entzogenen Blutes gerinnen, hebt das Serum ab, filtrirt durch eine dichte Asbestschicht und lässt in möglichst dünner Schicht im Reagensglas bei 80° C. erstarren. Normales Serum erscheint dann hellgelb und milchig getrübt, gallenfarbstoffhaltiges grünlich gefärbt, welche Färbung bei wiederholtem Erwärmen auf 50—60° in Grasgrün übergeht.

Im ikterischen Harn lässt sich nach D. Vitali[2]) Gallenfarbstoff nach folgendem Verfahren erkennen. Beim Schütteln mit viel Thonerdehydrat entzieht dieses dem Harn den Farbstoff und zeigt, abfiltrirt und ausgewaschen, gelbe oder, falls neben Bilirubin Biliverdin vorhanden war, grüne oder blaugrüne Färbung. Aehnlich behandelt färbt sich Kupferoxydhydrat bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff grün. Eiereiweiss, zu ikterischem Harn gesetzt und darin zum Gerinnen gebracht, färbt sich gelb. Das ausgewaschene Gerinnsel kann, ebenso wie der gefärbte Thonerdeniederschlag, zur Anstellung der Gmelin'schen Probe dienen. Die bekannte Chloroformprobe führt Vitali in zweckmässiger Weise so aus, dass erst Chloroform, dann absoluter Alkohol bis zur Lösung des Chloroforms, dann Wasser hinzugesetzt wird, wobei sich das Chloroform gelb gefärbt abscheidet und nach dem Abdampfen einen für weitere Reactionen geeigneten Rückstand lässt.

Behufs Prüfung auf Gallensäuren schüttelt Vitali circa 60 *cc* Harn mit Schwefelblei bis zur Entfärbung, dampft Filtrat und Waschwasser auf 20 *cc* ein und theilt in zwei Proben. Zu der einen setzt er Eiweiss, coagulirt unter Essigsäurezusatz durch Kochen, filtrirt und zieht das Coagulum erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung enthält etwa vorhandene Gallensäuren, welche im Verdampfungsrückstand durch die Pettenkofer'sche Probe leicht nachzuweisen sind. Die andere Probe wird mit Chininacetat, dann mit Chloroform und Alkohol bis zur Lösung des Chloroforms, endlich mit Wasser

---

1) Verhandlungen des X. Congresses f. innere Medicin S. 353, vom Verfasser eingesandt

2) L'Orosi **15**, 42.

versetzt. Das sich abscheidende Chloroform wird abgetrennt, eingedampft und der Rückstand auf Gallensäuren geprüft.

Bestimmung des Blutfarbstoffs im Blut. Ein verbessertes colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Blutfarbstoffs hat F. Hoppe-Seyler[1]) angegeben. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von Kohlenoxydhämoglobin, welche aus zwei- bis dreimal umkrystallisirtem Pferde- oder Hundehämoglobin durch Lösen in wenig Wasser von Zimmertemperatur und minutenlanges Durchleiten eines Stroms von Kohlenoxyd erhalten wird. Die filtrirte Lösung, in Flaschen von 15—30 *cc* Inhalt gefüllt, dann noch durch einige Secunden einem Kohlenoxydstrom ausgesetzt und gut mit Kork verschlossen, hält sich bei Aufbewahrung in gleichmässiger Wärme jahrelang unverändert. Die Gehaltsbestimmung geschieht in einigen Portionen von 20 *cc* durch Eindampfen, Trocknen bei 120° und Wägen. Hat man eine Flasche angebrochen, so leitet man in den Rest der Flüssigkeit einen kräftigen Kohlenoxydstrom ein und schliesst mit dem Kork das mit Schaum erfüllte Gefäss.

Für die colorimetrische Bestimmung muss diese Normallösung, wenn der Vergleich, wie zweckmässig ist, mit Flüssigkeitsschichten von 5 *mm* Dicke ausgeführt werden soll, so weit verdünnt werden, dass sie mindestens 0,18, höchstens 0,23 *g* Kohlenoxydhämoglobin in 100 *cc* enthält. Nach dem Verdünnen ist nochmals Kohlenoxyd durchzuleiten.

Das Blut, dessen Gehalt an Farbstoff bestimmt werden soll, wird in einem etwa 5 *cc* fassenden, genau in Zehntelcubikcentimeter getheilten, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder gewogen. Wenige Tropfen Blut genügen. Dann werden 3 oder 4 *cc* Wasser und ein Tropfen nicht zu concentrirter Sodalösung hinzugefügt und durch Umrühren für vollständige Zertheilung der Fibrincoagula Sorge getragen. Nach Auffüllen auf 5 *cc* wird 1—2 Minuten lang ein langsamer Strom von Kohlenoxydgas durch ein fein ausgezogenes Glasröhrchen eingeleitet und vom Filtrat ein genau bestimmtes Volum (Hoppe-Seyler nimmt 4 *cc*) zur Bestimmung verwendet.

Zur Ausführung der Bestimmung bedient sich Hoppe-Seyler eines zu diesem Zwecke besonders construirten Colorimeters, der »colorimetrischen Doppelpipette«. Dieselbe besteht im Princip aus zwei hinter einander stehenden, parallelepipedischen, 5 *mm* weiten, den Hämatinometern ähnlichen Kästchen, deren Vorder- und Rückwand von geschliffenen Glasplatten, deren Seitenwände von einem Messingrahmen gebildet

1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **16**, 505.

werden. Jeder Trog wird zur Hälfte von einem genau hinein passenden, geschliffenen Glaskörper ausgefüllt, und zwar so, dass derselbe im vorderen Trog links, im hinteren rechts liegt und die inneren Kanten beider Glaskörper bei Visirung von vorne genau in eine Senkrechte zusammenfallen. Der den Hohlraum abschliessende Messingrahmen ist für jedes Kästchen an der oberen und unteren Wand durchbohrt und trägt Röhrchen zum Ansatz von Kautschukschläuchen, welche mit Quetschhähnen versehen sind. Der linksseitige Hohlraum wird durch Ansaugen mit der Normallösung, sodann der rechtsseitige mit der zu untersuchenden Blutprobe gefüllt, die Färbung dann mit freiem Auge oder durch ein kurzes Fernrohr verglichen. Da beide Farbflächen nur durch eine feine Linie von einander getrennt sind, so ist der Vergleich ausserordentlich erleichtert. Ist die Blutlösung, wie dies die Regel, dunkler als die Normallösung, so wird die Flüssigkeit zurückgelassen und mit gemessenen Wassermengen so lange verdünnt, bis sie, in den Hohlraum hinaufgesogen, die Farbe der Normallösung aufweist. Die Berechnung ergibt sich aus dem geschilderten Verfahren. Der Fehler der einzelnen Bestimmung übersteigt selten 2 % und ist zumeist verschwindend gering. Durch Drehung der Doppelpipette um 90°, so dass die innere Kante beider Glaskörper horizontal zu liegen kommt, wird dieselbe für die spectroskopische Untersuchung verwendbar. Beide Spectra sind dann nur durch eine feine Linie von einander getrennt. Doch bietet diese Form der Bestimmung nur dann einen Vortheil, wenn die zu untersuchende Blutlösung noch fremde Farbstoffe enthält. Es genügt dazu jedes Spectroskop.

Zur Bestimmung der Peptone und Albumosen im Mageninhalt führt S. Riva-Rocci[1]) drei einzelne Bestimmungen aus. Die Gesammtmenge der Eiweissstoffe wird durch Ausfällen mit absolutem Alkohol, Trocknen und Wägen ermittelt, die Menge der gerinnbaren Eiweissstoffe nach Devoto[2]), endlich die Summe der gerinnbaren Eiweissstoffe und der Albumosen durch Sättigung der, wenn nöthig, mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Bittersalz, Auswaschen des Niederschlags mit Bittersalzlösung, Trocknen bei 110° C., Wägen und Veraschen. Von dem Gewicht des letzteren Niederschlags ist die Asche mit einem Zuschlag von 15 %, entsprechend dem bei 110° zurückgehaltenen Krystall-

---

1) Centralbl. f. klin. Medicin **12**, 897.

2) Diese Zeitschrift **30**, 649.

wasser, in Abzug zu bringen. Die Differenz der Bestimmungen unter einander soll die Menge der vorhandenen Albumosen und des Kühne'schen Peptons ergeben.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zur Gutzeit'schen Arsenprobe. Bei Vornahme der Gutzeit'schen Arsenprobe besteht nach Curtmann[1]) eine gewisse Gefahr darin, dass in dem Untersuchungsraume etwa vorhandenes Leuchtgas gleichfalls eine Reaction hervorrufen kann, und dass sich ferner nicht jede Papiersorte zum Gebrauche eignet. J. B. Nagelvoort[2]) hat diese Gefahr vollständig vermieden, indem er nach einem Vorschlage von J. Klein[3]) das Wasserstoffgas nicht in der gewöhnlichen Weise auf concentrirte Silberlösung, sondern auf fein gepulvertes Silbernitrat zwischen Glaswolle in einem U-Rohre einwirken liess. Die geringste gelbe Arsenreaction ist zwischen der schneeweissen Glaswolle sehr scharf zu erkennen.

Ueber Entgiftungsvorgänge im Erdboden haben F. Falk und R. Otto[4]) interessante Beobachtungen veröffentlicht. Sie fanden, dass beim Aufgiessen von Alkaloidlösungen (verwendet wurden 1 procentige und 10 procentige Lösungen von Strychnin und von Nicotin) auf Erdboden, und zwar auf Sandboden wie auf Humusboden, eine gewisse Absorption und Umwandlung des betreffenden Giftes in ungiftige Körper stattfand. Dieselbe war erheblich stärker bei Humusboden, schwächer bei Sandboden, wurde aber auch bei sterilisirten Bodenproben beobachtet, so dass die Zersetzung der Alkaloide nicht den im Boden enthaltenen Mikroorganismen zugeschrieben werden kann. Die entgiftende Kraft

---

[1]) Chemiker-Zeitung **15**, 82.

[2]) Pharm. Rundschau **9**, 286. — Chemiker-Zeitung R. **16**, 4.

[3]) Diese Zeitschrift **29**, 115.

[4]) Vierteljahresschrift für gerichtliche Medicin und öffentliches Sanitätswesen [3. F.] Bd. 2, Heft 1 und Bd. 3, Heft 2; durch Centralbl. für allg. Gesundheitspflege **11**, 425; vergleiche auch die unter dem Namen R. Otto erschienenen Veröffentlichungen in der Apotheker-Zeitung **6**, No. 81 und **7**, No. 36 [226].

des Bodens ist beschränkt; sobald dieselbe erschöpft ist, geht die Alkaloidlösung unverändert durch den Boden hindurch.

Tetanus-Reinculturen wurden beim Filtriren durch Humusboden entgiftet, durch Sandboden nur abgeschwächt.

Für den gerichtlichen Chemiker ist das Verschwinden der Alkaloide beim Filtriren von Alkaloidlösungen durch Erdboden von besonderer Wichtigkeit.

Ueber Pilzgifte hat Kobert[1]) interessante Mittheilungen gemacht. Da dieselben jedoch auf den chemischen Nachweis der in Frage kommenden Körper nicht eingehen, muss ich mich darauf beschränken, das Original hier namhaft zu machen.

Eine neue Reaction auf Cocaïn hat Aloys Kuborne jun.[2]) angegeben. Man übergiesst etwas Cocaïn in einem kleinen Porzellanschälchen mit etwa 1 *cc* Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht, dampft auf dem Wasserbade völlig zur Trockne, lässt erkalten und gibt zu dem erkalteten Rückstande einen Tropfen alkoholische Kalilösung.[3]) Es entsteht keine Färbung (Unterschied am Atropin). Bringt man aber das Schälchen wieder auf's Dampfbad, so entsteht plötzlich eine intensiv violette Färbung.

Vergiftungen mit Strychnin und Brucin können durch das Pulver der Brechnüsse (Semen Strychni, nux vomica) oder der Gottesgerichtsbohne (Semen Ignatii) bewirkt sein. Das Pulver beider Samen zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung charakteristisch zusammengesetzte Pflanzenhaare. Collin[4]) hat nun versucht, Unterscheidungsmerkmale zwischen den Pulvern der beiden genannten giftigen Samen aufzufinden. Im Brechnusspulver fanden sich kurze Fragmente der Haare, hier und da auch grössere Fragmente, welche von der stärkeren Basis der Haare stammen. Im Pulver der Ignatiusbohne sind solche Haartrümmer weit weniger zahlreich, die Haare gewöhnlich länger und häufig mit einander verbunden. Der Ignatiusbohne fehlen die Sklerenchymzellen (Steinzellen), welche sich im Brechnusspulver constant fanden und an ihren dicken, gelben Wandungen und wellenförmigen Umrissen leicht zu erkennen sind. Im Ignatiuspulver werden sie durch sehr schmale Zellen ersetzt.

---

[1]) Dorpat, Naturf.-Gesellsch. 1891; durch Pharm. Centralhalle **33**, 414.

[2]) Pharm. Centralhalle **33**, 411.

[3]) Besser noch eine Lösung von Aetzkali im Amylalkohol.

[4]) Pharm. Zeitung **37**, 282.

Kocht man die Pulver in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge, so treten im Pulver der Ignatiusbohne, nicht im Brechnusspulver, eigenthümliche Krystalle auf, die entweder als Bündel von Raphiden, welche von einer Mittelsäule ausgehen, oder als Agglomerate feiner Nadeln sichtbar sind.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Cadmiums haben H. N. Morse und H. C. Jones[1]) ausgeführt. Zu derselben wurden sie veranlasst, weil sie fanden, dass die Methode der Reinigung des Metalls durch fractionirte Destillation, welche sich bei der Arbeit von Morse und Burton[2]) über das Atomgewicht des Zinks so gut bewährt hatte und welche auch von Burton und Vorce[3]) bei der Atomgewichtsbestimmung des Magnesiums mit bestem Erfolge angewandt worden ist, auch beim Cadmium gute Resultate lieferte.

Da während der Ausführung dieser Untersuchung die Abhandlung von Partridge[4]) über denselben Gegenstand erschien, und dieser Autor ebenfalls zur Reinigung seines Ausgangsmaterials die Destillation des Metalls ausgeführt hatte, so dehnten die Verfasser ihre Untersuchungen, die sie anfangs nur auf die Ueberführung des Metalls in Oxyd beschränken wollten, auch auf die Bestimmung des Verhältnisses von Cadmiumoxalat zu Cadmiumoxyd aus, weil diese Methode unter den von Partridge angewandten ihnen als die aussichtsvollste erschien.

Als Ausgangsmaterial benutzten die Verfasser von Schuchardt bezogenes »cadmium met. puriss. galv. reduc.« Dieses pulverförmige Metall wurde zunächst in einer Verbrennungsröhre im Strome sorgfältig gereinigten Wasserstoffs längere Zeit erhitzt und auf diese Weise in

---

1) American chemical Journal **14**, 261.
2) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 651.
3) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 396.
4) Vergl. diese Zeitschrift **30**, 656.

Form von zur Destillation geeigneten Barren erhalten. Im Uebrigen wurde die Reinigung durch Destillation ganz in der beim Zink (l. c.) befolgten Weise ausgeführt.

Während nach Partridge's Angaben bei dessen Versuchen schon nach der zweiten Destillation völlige Reinheit des Metalls erreicht war, fanden die Verfasser, dass eine sechsmalige Wiederholung der fractionirten Destillation erforderlich war, um bei ihrem Material zu einer vollständigen Entfernung der fremden Körper, speciell des Arsens, zu gelangen.

Bei den ersten Destillationen liess sich in dem im oberen Theile des Rohres entstandenen Anfluge stets Arsen nachweisen, nach der sechsten Destillation konnten die Verfasser darin nur noch Cadmium auffinden. Ebenso liess sich in dem hierbei erhaltenen Destillat auf spectroskopischem Wege keinerlei Verunreinigung entdecken.

Die Ueberführung von Cadmium in das Oxyd wurde nach dem auch beim Zink befolgten Princip ausgeführt, wonach das Metall in Salpetersäure (deren Reinigung genau wie bei der Atomgewichtsbestimmung des Zinks vorgenommen wurde) gelöst, die Lösung dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand einer allmählich immer mehr gesteigerten Temperatur ausgesetzt wurde.

Die Operation wurde in zwei in einander gestellten Porzellantiegeln vorgenommen, die bei der Wägung durch zwei ganz gleichartige tarirt wurden. Ich verweise hinsichtlich aller Einzelheiten auf die oben erwähnte Berichterstattung über die Atomgewichtsbestimmung des Zinks.

Da das Cadmiumoxyd in der Hitze des Muffelofens das Porzellan stark angreift, so konnte in dieser Hinsicht nicht analog wie beim Zink verfahren werden, sondern als stärkste Hitze nur die eines Gebläses angewandt werden, wobei der Porzellantiegel in einen Nickeltiegel eingesetzt wurde. Es wurde in jedem Falle nach der Wägung des Oxydes durch Prüfung mit Jodkalium und Salzsäure die Abwesenheit von Oxyden des Stickstoffs constatirt.

Die von Morse und Jones erhaltenen Werthe sind folgende:

Laufende Nummer	Angewandtes Cadmium g	Erhaltenes Cadmiumoxyd g	Atomgewicht des Cadmiums bezogen auf O = 16	O = 15,96
1.	1,77891	2,03288	112,070	111,790
2.	1,82492	2,08544	112,078	111,798
3.	1,74688	1,99626	112,078	111,798
4.	1,57000	1,79418	112,053	111,773
5.	1,98481	2,26820	112,061	111,781
6.	2,27297	2,59751	112,059	111,779
7.	1,75695	2,00775	112,086	111,806
8.	1,70028	1,94305	112,059	111,779
9.	1,92237	2,19679	112,083	111,803
10.	1,92081	2,19502	112,078	111,798
Summe resp. Mittel	18,47890	21,11708	112,0705	111,7905

Bei der Ueberführung des oxalsauren Cadmiums in Cadmiumoxyd verfuhren die Verfasser in einer der eben beschriebenen Methode ziemlich ähnlichen Weise.

Sie lösten reines Cadmium in reiner Salpetersäure auf, trieben den Ueberschuss der Säure durch Eindampfen weg, lösten den Rückstand in Wasser und fügten eine dem vorhandenen Cadmium nicht ganz entsprechende Menge reiner Oxalsäurelösung zu. Das nach einigen Augenblicken sich ausscheidende Cadmiumoxalat wurde auf einem Porzellansieb gesammelt, durch Auswaschen völlig von Salpetersäure befreit und 24 Stunden lang bei 150° C. im Luftbade getrocknet. Hiervon wurden geeignete Mengen mit der nöthigen Vorsicht (um Fehler durch die hygroskopischen Eigenschaften des Salzes zu vermeiden) abgewogen, in Porzellantiegeln, von gleicher Art wie die bei den ersten Versuchen benutzten, allmählich erhitzt, bis die ganze Masse gleichmässig braun geworden war. Nun wurde in Salpetersäure gelöst und wie bei dem ersten Verfahren die Umwandlung in Oxyd durchgeführt.

Der Herstellung einer ganz reinen, beim Glühen keinen Rückstand hinterlassenden Oxalsäure wandten die Verfasser bei diesen Versuchen grosse Sorgfalt zu. Sie behandelten eine grosse Menge Oxalsäure mit kaltem Wasser bis zur Sättigung des letzteren und verdampften die Lösung zur Krystallisation. Die so erhaltene Säure krystallisirten sie noch zweimal in der gleichen Weise um, erhitzten sie dann zwei Tage lang

mit 15procentiger Salzsäure und krystallisirten die beim Abkühlen sich ausscheidende Oxalsäure zweimal aus 95procentigem Alkohol und zweimal aus Aether um. Hierauf wurde das Material in Wasser gelöst und gekocht bis der Geruch nach Oxalsäureäthyläther völlig verschwunden war. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle hinterliessen nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser beim Glühen keinen Rückstand.

Das bei den oben beschriebenen Versuchen der Atomgewichtsbestimmung benutzte Wasser war sämmtlich in der auch für die Salpetersäure angewandten Weise so destillirt worden, dass es sich an Platinflächen condensirte.[1])

Die nach diesem Verfahren ausgeführten Versuche lieferten folgende Zahlen:

Laufende Nummer	Angewandtes Cadmiumoxalat *g*	Erhaltenes Cadmiumoxyd *g*	Atomgewicht des Cadmiums wenn			
			O = 16 C = 12,001	O = 16 C = 12,003	O = 15,96 C = 11,971	O = 15,96 C = 11,973
1.	1,53937	0,98526	112,026	112,033	111,746	111,753
2.	1,77483	1,13582	111,981	111,988	111,701	111,708
3.	1,70211	1,08949	112,049	112,056	111,769	111,776
4.	1,70238	1,08967	112,051	112,058	111,771	111,778
5.	1,74447	1,11651	112,019	112,026	111,739	111,746
Summe resp. Mittel	8,46316	5,41675	112,025	112,032	111,745	111,752

Die Verfasser halten die nach der ersten Methode erhaltenen Werthe, weil sie von der Grösse des Atomgewichtes von Kohlenstoff unabhängig sind und nach einem wesentlich einfacheren Verfahren erhalten wurden, für zuverlässiger und geben als die wahrscheinlichste Zahl für das Atomgewicht des Cadmiums den auf Sauerstoff = 16 bezogenen, aus dem Verhältniss der Summe des angewandten Cadmiums zur Summe des erhaltenen Cadmiumoxyds sich berechnenden Werth

112,0706.

Im Anschluss an ihre eigenen Resultate geben die Verfasser einen historischen Ueberblick über die bisherigen Versuche das Atomgewicht des Cadmiums zu bestimmen. Danach sind bisher folgende Methoden zur Anwendung gekommen:

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 652.

1. Ueberführung des Metalls in das Oxyd (Stromeyer 1818[1]);
2. Reduction des Sulfats zu Sulfid (von Hauer 1857[2] und Partridge 1890[3]);
3. Bestimmung des Chlors im Chlorid (Dumas 1859[4]);
4. Ueberführung des Oxalates in das Oxyd (Lenssen 1860[5] und Partridge 1890[3]);
5. Bestimmung des Broms im Bromid (Huntington 1882[6]);
6. Ueberführung des Oxalates in Sulfid (Partridge 1890[3]).

Indem ich hinsichtlich der von den Verfassern bei einigen dieser Bestimmungen gegebenen kritischen Bemerkungen auf das Original verweise lasse ich nachstehend noch die Zusammenstellung der Resultate folgen, wie sie Morse und Jones geben:

		Atomgewicht des Cadmiums
1818	Stromeyer	111,483
1857	v. Hauer (S = 32,059)	111,935 111,940
1859	Dumas 1. Serie (Ag = 107,93 . Cl = 35,45)	112,476
	« 2. « « = « . « = «	112,007
1860	Lenssen (C = 12,003)	112,043 112,067
1882	Huntington 1. Serie (Ag = 107,93 . Br = 79,95)	112,239
	« 2. « « = « . « = «	112,245
1890	Partridge[7]) 1. Serie (C = 12, S = 32)	111,805
	« 2. « « = « « = «	111,786
	« 3. « « = « « = «	111,806
	« 1. « (C = 12,001, S = 32,058)	111,8036
	« 2. « « = « « = «	111,7271
	« 3. « « = « « = «	111,6054
	« 1. « (C = 12,003, S = 32,059)	111,816
	« 2. « « = « « = «	111,727
	« 3. « « = « « = «	111,610
1892	Morse und Jones 1. Methode (O = 16)	112,0706
	« « « 2. « (C = 12,001)	112,025
	« « « « « « = 12,003)	112,032

1) Schweigger's Journ. **22**, 366.
2) Journ. f. prakt. Chemie **72**, 338.
3) Vergl diese Zeitschrift **30**, 656.
4) Ann. de Chimie et Physique (3) **55**, 158.
5) Journ. f. prakt. Chemie **79**, 281.
6) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 319.
7) Vergl. hierzu F. W. Clarke diese Zeitschrift **30**, 660.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 26. v. Mts. folgenden Beschluss gefasst:

An die Stelle des dritten Absatzes im § 1 unter b 1 der Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehalts im Branntwein [1]) treten nachstehende Bestimmungen:

Wird bei einer solchen Prüfung das Vorhandensein der fraglichen Fälschungsmittel in dem Branntwein festgestellt, so ist eine Probe von wenigstens einem Liter des verdächtigen Branntweins zu entnehmen und zu identificiren. Die Abfertigung des Branntweins ist alsdann vorläufig zu versagen und letzterer, sofern nicht auf seine Abfertigung zur Ausfuhr oder zur steuerfreien Verwendung zu gewerblichen u. s. w. Zwecken verzichtet wird, behufs Festhaltung der Identität unter amtlichen Verschluss zu legen. Auf besonderen Antrag darf jedoch die Abfertigung unter dem ausdrücklichen Vorbehalt vorgenommen werden, dass die Gewährung einer Steuervergütung, beziehungsweise die Abgabenfreiheit, von dem Ergebniss der weiteren Untersuchung des Branntweins abhängig bleibt.

Hat die Prüfung das Vorhandensein grösserer Mengen von Fuselöl ergeben, so erfolgt die weitere Untersuchung der Probe nach Maassgabe der Anlage 1 durch einen dazu bestellten vereidigten Chemiker. Ist das Vorhandensein anderer Fälschungsmittel festgestellt, so ist die Probe der Directivbehörde zur weiteren Veranlassung einzureichen.

Die Kosten der Untersuchung fallen in dem Falle, dass durch das Ergebniss ein unzulässiger Gehalt des Branntweins an Fuselöl etc. festgestellt wird, den betheiligten Gewerbetreibenden zur Last.

Berlin, den 8. December 1891.

Der Reichskanzler.
In Vertretung: Freiherr von Maltzahn.

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, A. V. u. E. *2* ff.

Anlage 1

zur Anleitung für die Ermittelung des Alkoholgehaltes im Branntwein.

Anweisung zur Bestimmung des Fuselöls.

Die Bestimmung des Fuselöls erfolgt durch Ausschüttelung mit Chloroform.

Man bestimmt das specifische Gewicht des Branntweins mit der Westphal'schen Wage und entnimmt aus den Alkoholtafeln von Hehner den zugehörigen Alkohol-Volumenprocentgehalt. Die Verdünnungstabelle I lehrt dann, wie viel Cubikcentimeter Wasser zu 100 *cc* Branntwein zuzusetzen sind, damit ein Branntwein von 30 Volumenprocenten entstehe. Man misst zu diesem Zweck 100 *cc* des Branntweins in einem Maasskölbchen bei 15,5 ° C. ab, giesst den Inhalt in eine 300 bis 400 *cc* fassende Flasche, lässt die aus der Tabelle I sich ergebende Menge Wasser aus einer Bürette zufliessen, wobei etwa 50 *cc* Wasser zum Ausspülen des 100 *cc*-Kölbchens dienen, schüttelt um, verstopft die Flasche, kühlt sie auf 15,5 ° C. ab und bestimmt von neuem das specifische Gewicht mit der Westphal'schen Wage. Der aus diesem sich ergebende Alkoholgehalt ist sehr nahe gleich 30 Volumenprocent; ist er höher als 30 Volumenprocente, so entnimmt man aus Tabelle I die zuzusetzende Menge Wasser; ist er niedriger als 30 Volumenprocente, so gibt Tabelle II die Anzahl Cubikcentimeter absoluten Alkohols an, die zu 100 *cc* des verdünnten Branntweins zuzusetzen sind.

Mit dem nunmehr 30 Volumenprocente Alkohol enthaltenden Branntwein füllt man zwei 100 *cc*-Kölbchen und bringt dieselben auf 15,5 ° C.; alsdann werden zwei Schüttelapparate, wie sie zur Bestimmung des Fuselöls verwendet werden, in zwei mit Wasser gefüllte Glascylinder gesenkt; sodann wird das Kühlwasser auf 15,5 ° C. eingestellt. Darauf giesst man in jeden der Schüttelapparate etwa 20 *cc* Chloroform von 15,5 ° C. und stellt genau auf den untersten, die Zahl 20 tragenden Theilstrich ein, giesst dann je 100 *cc* des auf 15,5 ° C. gebrachten Branntweins in jeden Apparat, lässt aus einer Bürette 1 *cc* Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,286 zufliessen, verstopft die Apparate und lässt sie zum Ausgleich der Temperatur 5 Minuten in dem Kühlwasser von 15,5 ° C. schwimmen. Dann nimmt man einen Apparat heraus, lässt durch Umdrehen den ganzen Inhalt in den birnenförmigen Theil des Apparats fliessen, schüttelt 150 mal kräftig durch und bringt ihn in das Kühlwasser zurück; ebenso verfährt man mit dem zweiten Apparat. Das Chloroform sinkt sehr rasch zu Boden; kleine, in der Flüssigkeit schwebende Chloroformtröpfchen bringt man durch Neigen und Umherwirbeln zum Niedersinken. Der Stand des Chloroforms in der graduirten Röhre wird abgelesen.

Zur Berechnung des Fuselölgehalts des Branntweins aus dieser Ablesung muss die Volumenvermehrung des Chloroforms durch reinen, fuselfreien Alkohol bekannt sein; man bestimmt dieselbe in der Weise,

dass man mit dem besten, sogenannten »neutralen Feinsprit« genau in der beschriebenen Weise verfährt und den Stand des Chloroforms notirt. Wegen der principiellen Bedeutung dieses Versuches mit reinstem Branntwein ist der Alkoholgehalt mit möglichster Genauigkeit auf 30 Volumenprocente zu bringen; auch ist die Ausschüttelung in jedem Apparate drei- bis fünfmal zu wiederholen.

Dieser Versuch mit reinem Alkohol mufs für jedes neue Chloroform und jeden neuen Apparat wieder angestellt werden; solange dasselbe Chloroform und dieselben Apparate in Anwendung kommen, ist nur ein Versuch nöthig. Man mache daher den Vorversuch mit einem Chloroform, von dem eine grössere Menge (10 bis 20 *kg*) zur Verfügung steht. Ist der Stand des Chloroforms nach dem Ausschütteln des zu untersuchenden Branntweins = a *cc*, und der Stand des Chloroforms nach dem Ausschütteln des Feinsprits = b *cc*, so ziehe man b von a ab und suche in der Tabelle III den für die Differenz a—b gefundenen Werth; die zweite Spalte der Tabelle III gibt dann ohne weiteres die Gewichtsprocente Fuselöl, berechnet auf 100 Gewichtstheile wasserfreien Alkohols.

Tabelle I.

15,5° C.

Verdünnung von höherprocentigen Branntweinen auf 30 Volumenprocente.

Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
30,0	0,0	32,4	8,0	34,8	16,0	37,2	24,1
30,1	0,3	32,5	8,3	34,9	16,3	37,3	24,4
30,2	0,7	32,6	8,7	35,0	16,7	37,4	24,8
30,3	1,0	32,7	9,0	35,1	17,0	37,5	25,1
30,4	1,3	32,8	9,3	35,2	17,4	37,6	25,4
30,5	1,7	32,9	9,7	35,3	17,7	37,7	25,8
30,6	2,0	33,0	10,0	35,4	18,1	37,8	26,1
30,7	2,3	33,1	10,3	35,5	18,4	37,9	26,5
30,8	2,7	33,2	10,7	35,6	18,7	38,0	26,8
30,9	3,0	33,3	11,0	35,7	19,1	38,1	27,1
31,0	3,3	33,4	11,3	35,8	19,4	38,2	27,5
31,1	3,7	33,5	11,7	35,9	19,8	38,3	27,8
31,2	4,0	33,6	12,0	36,0	20,1	38,4	28,2
31,3	4,3	33,7	12,3	36,1	20,4	38,5	28,5
31,4	4,7	33,8	12,7	36,2	20,8	38,6	28,8
31,5	5,0	33,9	13,0	36,3	21,1	38,7	29,2
31,6	5,3	34,0	13,3	36,4	21,4	38,8	29,5
31,7	5,7	34,1	13,7	36,5	21,8	38,9	29,9
31,8	6,0	34,2	14,0	36,6	22,1	39,0	30,2
31,9	6,3	34,3	14,3	36,7	22,4	39,1	30,5
32,0	6,7	34,4	14,7	36,8	22,8	39,2	30,9
32,1	7,0	34,5	15,0	36,9	23,1	39,3	31,2
32,2	7,3	34,6	15,3	37,0	23,4	39,4	31,5
32,3	7,7	34,7	15,7	37,1	23,7	39,5	31,9

Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
39,6	32,2	44,5	48,8	49,4	65,5	54,3	82,2
39,7	32,5	44,6	49,1	49,5	65,8	54,4	82,6
39,8	32,9	44,7	49,5	49,6	66,1	54,5	82,9
39,9	33,2	44,8	49,8	49,7	66,5	54.6	83,2
40,0	33,5	44,9	50.2	49,8	66,8	54,7	83,6
40.1	33,8	45,0	50,5	49,9	67,2	54,8	83,9
40,2	34,2	45,1	50,8	50,0	67,5	54,9	84,3
40,3	34,5	45,2	51,2	50,1	67,8	55,0	84,6
40,4	34,9	45,3	51,5	50,2	68,2	55,1	84,9
40,5	35,2	45,4	51,9	50,3	68,5	55,2	85,3
40,6	35,5	45,5	52,2	50,4	68,9	55,3	85,6
40,7	35,9	45,6	52,5	50,5	69,2	55,4	86,0
40,8	36,2	45,7	52,9	50,6	69,5	55,5	86,3
40,9	36,6	45,8	53,2	50,7	69,9	55,6	86,6
41,0	36,9	45,9	53,6	50,8	70,2	55,7	87,0
41,1	37,2	46,0	53,9	50,9	70,6	55,8	87,3
41,2	37,6	46,1	54,2	51,0	70,9	55,9	87,7
41,3	37,9	46,2	54,6	51,1	71,2	56,0	88,0
41,4	38,3	46,3	54,9	51,2	71,6	56,1	88,3
41,5	38,6	46,4	55,3	51,3	71,9	56,2	88,7
41,6	38,9	46,5	55,6	51,4	72,3	56,3	89,0
41,7	39,3	46,6	55,9	51,5	72,6	56,4	89,4
41,8	39,6	46,7	56,3	51,6	72,9	56,5	89,7
41,9	40,0	46,8	56,6	51,7	73,3	56,6	90,0
42,0	40,3	46,9	57,0	51,8	73,6	56,7	90,4
42.1	40,6	47,0	57,3	51,9	74,0	56,8	90,7
42,2	41,0	47,1	57,6	52,0	74,3	56,9	91,1
42,3	41,3	47,2	58,0	52,1	74,6	57,0	91,4
42,4	41,7	47,3	58,3	52,2	75,0	57,1	91,7
42,5	42,0	47,4	58,7	52,3	75,3	57,2	92,1
42,6	42,3	47,5	59,0	52,4	75,7	57,3	92,4
42,7	42,7	47,6	59,3	52,5	76,0	57,4	92,8
42,8	43,0	47,7	59,7	52,6	76,3	57,5	93,1
42,9	43,4	47,8	60,0	52,7	76,7	57,6	93,5
43,0	43,7	47.9	60,4	52,8	77,0	57,7	93,8
43.1	44,0	48,0	60,7	52,9	77,4	57,8	94,2
43,2	44,4	48,1	61,0	53,0	77,7	57,9	94,5
43,3	44,7	48,2	61,4	53,1	78,1	58,0	94,9
43,4	45,1	48,3	61,7	53,2	78,4	58,1	95,2
43,5	45,4	48,4	62,1	53,3	78,7	58,2	95,6
43,6	45,7	48,5	62,4	53,4	79,1	58,3	95,9
43.7	46,1	48,6	62,7	53,5	79,4	58.4	96,3
43,8	46,4	48,7	63,1	53,6	79,8	58,5	96,6
43,9	46,8	48,8	63,4	53,7	80,1	58,6	96,9
44,0	47,1	48,9	63,8	53,8	80,5	58,7	97,3
44,1	47,4	49,0	64,1	53,9	80,8	58,8	97,6
44,2	47,8	49,1	64,4	54.0	81,2	58,9	98,0
44,3	48,1	49,2	64,8	54,1	81,5	59,0	98,3
44,4	48,5	49,3	65,1	54.2	81,9	59,1	98,6

Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
59,2	99,0	64,1	115,8	69,0	132,8	73,9	149,8
59,3	99,3	64,2	116,2	69,1	133,1	74,0	150,2
59,4	99,7	64,3	116,5	69,2	133,5	74,1	150,5
59,5	100,0	64,4	116,9	69,3	133,8	74,2	150,9
59.6	100,4	64,5	117,2	69,4	134,2	74,3	151,2
59,7	100,7	64.6	117,6	69,5	134.5	74,4	151,6
59,8	101,1	64,7	117,9	69,6	134,9	74,5	151,9
59,9	101,4	64,8	118,3	69,7	135,2	74,6	152,2
60,0	101,8	64,9	118,6	69,8	135,6	74,7	152,6
60,1	102,1	65,0	119,0	69,9	135,9	74,8	152,9
60,2	102,5	65.1	119,3	70,0	136,3	74,9	153,3
60,3	102,8	65,2	119,7	70,1	136,6	75,0	153,6
60,4	103,2	65,3	120,0	70,2	137,0	75,1	153,9
60,5	103,5	65,4	120,4	70,3	137,3	75,2	154,3
60,6	103,8	65,5	120,7	70,4	137,7	75.3	154,6
60,7	104,2	65,6	121,0	70,5	138,0	75,4	155,0
60,8	104,5	65,7	121,4	70,6	138,3	75,5	155,3
60.9	104,9	65,8	121,7	70,7	138,7	75.6	155,7
61,0	105,2	65,9	122,1	70.8	139,0	75,7	156,0
61,1	105,5	66,0	122,4	70,9	139,4	75,8	156,4
61,2	105,9	66,1	122,7	71,0	139,7	75,9	156,7
61,3	106,2	66,2	123,1	71,1	140,0	76,0	157,1
61,4	106,6	66,3	123,4	71,2	140,4	76,1	157,4
61,5	106,9	66,4	123,8	71,3	140,7	76,2	157,8
61,6	107,2	66,5	124,1	71,4	141,1	76,3	158,1
61,7	107,6	66,6	124,5	71,5	141,4	76,4	158,5
61,8	108 0	66,7	124,8	71,6	141,8	76,5	158,8
61,9	108,3	66,8	125,2	71,7	142,1	76,6	159,2
62,0	108,6	66,9	125,5	71,8	142,5	76,7	159,5
62,1	109,0	67,0	125,9	71,9	142,8	76,8	159,9
62,2	109,3	67,1	126,2	72,0	143,2	76,9	160,2
62,3	109,6	67,2	126,6	72,1	143,5	77,0	160,6
62,4	110,0	67,3	126.9	72,2	143,9	77,1	160,9
62,5	110.3	67,4	127,3	72,3	144,2	77,2	161,3
62,6	110,7	67,5	127,6	72,4	144,6	77,3	161,6
62,7	111,0	67,6	128,0	72,5	144,9	77,4	162,0
62,8	111,4	67,7	128,3	72,6	145,3	77,5	162,3
62.9	111,7	67,8	128,7	72,7	145,6	77,6	162,7
63,0	112,1	67,9	129,1	72,8	146,0	77,7	163,0
63,1	112,4	68,0	129,4	72,9	146.3	77,8	163,4
63,2	112,8	68,1	129,7	73,0	146,7	77,9	163,7
63,3	113,1	68,2	130,1	73,1	147,0	78,0	164,1
63,4	113,5	68,3	130,4	73,2	147,4	78,1	164,4
63,5	113,8	68,4	130,8	73,3	147,7	78,2	164,8
63,6	114,1	68,5	131,1	73,4	148,1	78,3	165,1
63,7	114,5	68,6	131,4	73,5	148,4	78,4	165,5
63,8	114,8	68,7	131,8	73,6	148,8	78,5	165,8
63,9	115,2	68,8	132,1	73,7	149,1	78,6	166,2
64,0	115,5	68,9	132,5	73,8	149,5	78,7	166,5

Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: Wasser *cc*
78,8	166,9	83,7	184,0	88,6	201,5	93,5	218,9
78,9	167,2	83,8	184,4	88,7	201,8	93,6	219,3
79,0	167,6	83,9	184,7	88,8	202,2	93,7	219,6
79,1	167,9	84,0	185,1	88,9	202,5	93,8	220,0
79,2	168,3	84,1	185,4	89,0	202,9	93,9	220,3
79,3	168,6	84,2	185,8	89,1	203,2	94,0	220,7
79,4	169,0	84,3	186,1	89,2	203,6	94,1	221,1
79,5	169,3	84,4	186,5	89,3	203,9	94,2	221,4
79,6	169,7	84,5	186,8	89,4	204,3	94,3	221,8
79,7	170,0	84,6	187,2	89,5	204,6	94,4	222,1
79,8	170,4	84,7	187,5	89,6	205,0	94,5	222,5
79,9	170,7	84,8	187,9	89,7	205,3	94,6	222,9
80,0	171,1	84,9	188,2	89,8	205,7	94,7	223,2
80,1	171,4	85,0	188,6	89,9	206,0	94,8	223,6
80,2	171,8	85,1	189,0	90,0	206,4	94,9	223,9
80,3	172,1	85,2	189,3	90,1	206,8	95,0	224,3
80,4	172,5	85,3	189,7	90,2	207,1	95,1	224,7
80,5	172,8	85,4	190,0	90,3	207,5	95,2	225,0
80,6	173,2	85,5	190,4	90,4	207,8	95,3	225,4
80,7	173,5	85,6	190,8	90,5	208,2	95,4	225,7
80,8	173,9	85,7	191,1	90,6	208,6	95,5	226,1
80,9	174,2	85,8	191,5	90,7	208,9	95,6	226,5
81,0	174,6	85,9	191,8	90,8	209,3	95,7	226,8
81,1	174,9	86,0	192,2	90,9	209,6	95,8	227,2
81,2	175,3	86,1	192,6	91,0	210,0	95,9	227,5
81,3	175,6	86,2	192,9	91,1	210,4	96,0	227,9
81,4	176,0	86,3	193,3	91,2	210,7	96,1	228,3
81,5	176,3	86,4	193,6	91,3	211,1	96,2	228,6
81,6	176,7	86,5	194,0	91,4	211,4	96,3	229,0
81,7	177,0	86,6	194,4	91,5	211,8	96,4	229,3
81,8	177,4	86,7	194,7	91,6	212,2	96,5	229,7
81,9	177,7	86,8	195,1	91,7	212,5	96,6	230,1
82,0	178,1	86,9	195,4	91,8	212,9	96,7	230,4
82,1	178,4	87,0	195,8	91,9	213,2	96,8	230,8
82,2	178,8	87,1	196,2	92,0	213,6	96,9	231,1
82,3	179,1	87,2	196,5	92,1	213,9	97,0	231,5
82,4	179,5	87,3	196,9	92,2	214,3	97,1	231,9
82,5	179,8	87,4	197,2	92,3	214,6	97,2	232,2
82,6	180,2	87,5	197,6	92,4	215,0	97,3	232,6
82,7	180,5	87,6	198,0	92,5	215,3	97,4	233,0
82,8	180,9	87,7	198,3	92,6	215,7	97,5	233,3
82,9	181,2	87,8	198,7	92,7	216,0	97,6	233,7
83,0	181,6	87,9	199,0	92,8	216,4	97,7	234,1
83,1	181,9	88,0	199,4	92,9	216,7	97,8	234,5
83,2	182,3	88,1	199,7	93,0	217,1	97,9	234,8
83,3	182,6	88,2	200,1	93,1	217,5	98,0	235,2
83,4	183,0	88,3	200,4	93,2	217,8		
83,5	183,3	88,4	200,8	93,3	218,2		
83,6	183,7	88,5	201,1	93,4	218,5		

Tabelle II.

15,5° C.

Bereitung von 30-volumenprocentigem Branntwein aus niedrigerprocentigem.

Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*	Zu 100 *cc* Branntwein von Volumenprocent:	sind zuzusetzen: absoluter Alkohol *cc*
28,00	2,85	28,55	2,10	29,10	1,30	29,65	0,50
28,05	2,80	28,60	2,00	29,15	1,20	29,70	0,45
28,10	2,70	28,65	1,95	29,20	1,15	29,75	0,35
28,15	2,65	28.70	1,90	29,25	1,05	29,80	0,30
28,20	2,60	28,75	1,80	29,30	1,00	29,85	0,20
28,25	2,50	28,80	1,70	29,35	0,95	29,90	0,15
28,30	2,45	28,85	1,65	29,40	0,85	29,95	0,05
28,35	2,40	28,90	1,55	29,45	0,80	30,00	0,00
28.40	2,30	28,95	1,50	29,50	0,70		
28,45	2,20	29,00	1,45	29,55	0,65		
28,50	2,15	29,05	1,35	29,60	0,55		

Tabelle III.

15,5° C.

Ermittelung der Gewichtsprocente Fuselöl aus dem Stand des Chloroforms.

a—b *cc*	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b *cc*	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b *cc*	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b *cc*	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol
0,00	0,00	0,15	0,34	0,30	0,68	0,45	1,02
0,01	0,02	0,16	0,36	0,31	0,71	0,46	1.05
0,02	0,05	0,17	0,39	0,32	0,73	0,47	1,07
0,03	0,07	0,18	0,41	0,33	0,75	0,48	1,09
0,04	0,09	0,19	0,43	0,34	0,78	0,49	1,12
0,05	0,11	0,20	0,46	0,35	0,80	0,50	1,14
0,06	0,14	0,21	0,48	0,36	0,82	0,51	1,16
0,07	0,16	0,22	0,50	0,37	0,85	0,52	1,19
0,08	0,18	0,23	0,52	0,38	0,87	0,53	1,21
0,09	0,20	0,24	0,55	0,39	0,89	0.54	1,23
0,10	0,23	0,25	0,57	0,40	0,91	0,55	1,25
0,11	0,25	0,26	0,59	0,41	0,94	0,56	1,28
0,12	0,27	0,27	0,62	0,42	0,96	0,57	1,30
0,13	0,30	0,28	0,64	0,43	0,98	0,58	1,32
0,14	0,32	0,29	0,66	0,44	1,00	0,59	1,35

a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol
0,60	1,37	1,08	2,46	1,56	3,55	2,04	4,65
0,61	1,39	1,09	2,48	1,57	3,58	2,05	4,67
0,62	1,42	1,10	2,51	1,58	3,60	2,06	4,69
0,63	1,44	1,11	2,53	1,59	3,62	2,07	4,72
0,64	1,46	1,12	2,55	1,60	3,65	2,08	4,74
0,65	1,48	1,13	2,58	1,61	3,67	2,09	4,76
0,66	1,50	1,14	2,60	1,62	3,69	2,10	4,78
0,67	1,53	1,15	2,62	1,63	3,72	2,11	4,81
0,68	1,55	1,16	2,65	1,64	3,74	2,12	4,83
0,69	1,57	1,17	2,67	1,65	3,76	2,13	4,85
0,70	1,59	1,18	2,69	1,66	3,78	2,14	4,88
0,71	1,62	1,19	2,71	1,67	3,81	2,15	4,90
0,72	1,64	1,20	2,73	1,68	3,83	2,16	4,92
0,73	1,66	1,21	2,76	1,69	3,85	2,17	4,95
0,74	1,69	1,22	2,78	1,70	3,87	2,18	4,97
0,75	1,71	1,23	2,80	1,71	3,89	2,19	4,99
0,76	1,73	1,24	2,82	1,72	3,92	2,20	5,01
0,77	1,76	1,25	2,85	1,73	3,94	2,21	5,03
0,78	1,78	1,26	2,87	1,74	3,96	2,22	5,06
0,79	1,80	1,27	2,89	1,75	3,99	2,23	5,08
0,80	1,82	1,28	2,92	1,76	4,01	2,24	5,10
0,81	1,85	1,29	2,94	1,77	4,03	2,25	5,13
0,82	1,87	1,30	2,96	1,78	4,06	2,26	5,15
0,83	1,89	1,31	2,98	1,79	4,08	2,27	5,17
0,84	1,92	1,32	3,01	1,80	4,10	2,28	5,20
0,85	1,94	1,33	3,03	1,81	4,12	2,29	5,22
0,86	1,96	1,34	3,05	1,82	4,15	2,30	5,24
0,87	1,98	1,35	3,08	1,83	4,17	2,31	5,27
0,88	2,00	1,36	3,10	1,84	4,19	2,32	5,29
0,89	2,03	1,37	3,12	1,85	4,22	2,33	5,31
0,90	2,05	1,38	3,14	1,86	4,24	2,34	5,34
0,91	2,07	1,39	3,17	1,87	4,26	2,35	5,36
0,92	2,10	1,40	3,19	1,88	4,29	2,36	5,38
0,93	2,12	1,41	3,21	1,89	4,31	2,37	5,40
0,94	2,14	1,42	3,24	1,90	4,33	2,38	5,43
0,95	2,16	1,43	3,26	1,91	4,35	2,39	5,45
0,96	2,19	1,44	3,28	1,92	4,37	2,40	5,47
0,97	2,21	1,45	3,31	1,93	4,40	2,41	5,49
0,98	2,23	1,46	3,33	1,94	4,42	2,42	5,51
0,99	2,26	1,47	3,35	1,95	4,44	2,43	5,54
1,00	2,28	1,48	3,37	1,96	4,47	2,44	5,56
1,01	2,30	1,49	3,40	1,97	4,49	2,45	5,58
1,02	2,32	1,50	3,42	1,98	4,51	2,46	5,60
1,03	2,35	1,51	3,44	1,99	4,53	2,47	5,63
1,04	2,37	1,52	3,46	2,00	4,56	2,48	5,65
1,05	2,39	1,53	3,49	2,01	4,58	2,49	5,67
1,06	2,42	1,54	3,51	2,02	4,60	2,50	5,70
1,07	2,44	1,55	3,53	2,03	4,62	2,51	5,72

a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol	a—b cc	Fuselöl, Gewichtsprocente in 100 Gewichtstheilen Alkohol
2,52	5,74	3,00	6,83	3,48	7,93	3,96	9,02
2,53	5,77	3,01	6,86	3,49	7,95	3,97	9,05
2,54	5,79	3,02	6,88	3,50	7,97	3,98	9,07
2,55	5,81	3,03	6,90	3,51	8,00	3,99	9,09
2,56	5,83	3,04	6,92	3,52	8,02	4,00	9,11
2,57	5,86	3,05	6,95	3,53	8,04	4,01	9,13
2,58	5,88	3,06	6,97	3,54	8,06	4,02	9,16
2,59	5,90	3,07	6,99	3,55	8,09	4,03	9,18
2,60	5,92	3,08	7,02	3,56	8,11	4,04	9,20
2,61	5,94	3,09	7,04	3,57	8,13	4,05	9,23
2,62	5,97	3,10	7,06	3,58	8,16	4,06	9,25
2,63	5,99	3,11	7,09	3,59	8,18	4,07	9,27
2,64	6,01	3,12	7,11	3,60	8,20	4,08	9,29
2,65	6,04	3,13	7,13	3,61	8,22	4,09	9,32
2,66	6,06	3,14	7,16	3,62	8,25	4,10	9,34
2,67	6,08	3,15	7,18	3,63	8,27	4,11	9,36
2,68	6,11	3,16	7,20	3,64	8,29	4,12	9,39
2,69	6,13	3,17	7,22	3,65	8,31	4,13	9,41
2,70	6,15	3,18	7,25	3,66	8,34	4,14	9,43
2,71	6,17	3,19	7,27	3,67	8,36	4,15	9,46
2,72	6,20	3,20	7,29	3,68	8,38	4,16	9,48
2,73	6,22	3,21	7,31	3,69	8,41	4,17	9,50
2,74	6,24	3,22	7,33	3,70	8,43	4,18	9,52
2,75	6,27	3,23	7,36	3,71	8,45	4,19	9,55
2,76	6,29	3,24	7,38	3,72	8,48	4,20	9,57
2,77	6,31	3,25	7,40	3,73	8,50	4,21	9,59
2,78	6,34	3,26	7,43	3,74	8,52	4,22	9,61
2,79	6,36	3,27	7,46	3,75	8,55	4,23	9,63
2,80	6,38	3,28	7,48	3,76	8,57	4,24	9,66
2,81	6,40	3,29	7,50	3,77	8,59	4,25	9,68
2,82	6,42	3,30	7,52	3,78	8,61	4,26	9,70
2,83	6,45	3,31	7,54	3,79	8,64	4,27	9,73
2,84	6,47	3,32	7,56	3,80	8,66	4,28	9,75
2,85	6,49	3,33	7,59	3,81	8,68	4,29	9,77
2,86	6,52	3,34	7,61	3,82	8,70	4,30	9,80
2,87	6,54	3,35	7,63	3,83	8,72	4,31	9,82
2,88	6,56	3,36	7,65	3,84	8,75	4,32	9,84
2,89	6,59	3,37	7,68	3,85	8,77	4,33	9,87
2,90	6,61	3,38	7,70	3,86	8,79	4,34	9,89
2,91	6,63	3,39	7,72	3,87	8,82	4,35	9,91
2,92	6,66	3,40	7,74	3,88	8,84	4,36	9,94
2,93	6,68	3,41	7,77	3,89	8,86	4,37	9,96
2,94	6,70	3,42	7,79	3,90	8,88	4,38	9,98
2,95	6,72	3,43	7,81	3,91	8,91	4,39	10,00
2,96	6,75	3,44	7,84	3,92	8,93	4,40	10,02
2,97	6,77	3,45	7,86	3,93	8,95		
2,98	6,79	3,46	7,88	3,94	8,98		
2,99	6,81	3,47	7,90	3,95	9,00		

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 26. v. Mts. folgenden Beschluss gefasst:

An Stelle der in der Anlage zur Anleitung für die Ermittelung des Alkoholgehalts im Branntwein [1]) getroffenen Bestimmungen über die Abfertigung von versetzten Branntweinen etc. treten die beiliegenden Vorschriften, betreffend die Abfertigung von Liqueuren, Fruchtsäften, Essenzen, Extracten und dergleichen.

Berlin, den 8. December 1891.

Der Reichskanzler.
In Vertretung: Freiherr v. Maltzahn.

Anlage 2

zur Anleitung für die Ermittelung des Alkoholgehaltes im Branntwein.

Vorschriften, betreffend die Abfertigung von Liqueuren, Fruchtsäften, Essenzen, Extracten und dergleichen.

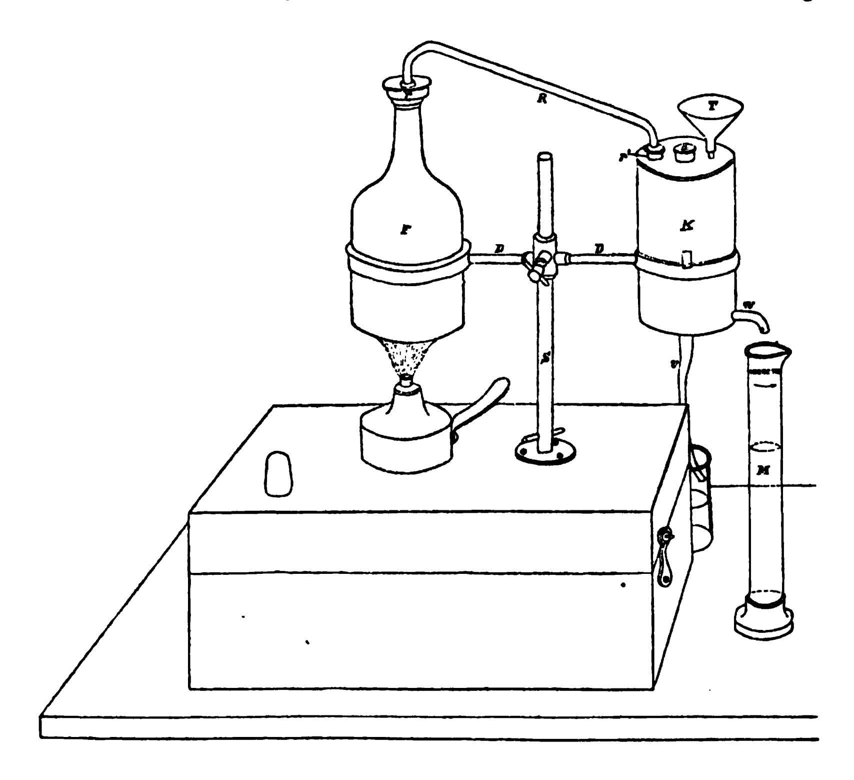
1. Die Feststellung der Litermenge reinen Alkohols bei Branntweinen, Punschessenzen und anderen alkoholhaltigen Essenzen, welche derartig mit Zucker oder anderen Zusatzstoffen versetzt sind, dass eine zuverlässige Prüfung mittelst des Thermo-Alkoholometers ausgeschlossen erscheint, sowie bei Fruchtsäften erfolgt mit Hülfe des unter Nr. 2 näher bezeichneten Destillirapparats.
2. Der Destillirapparat (siehe die Figur auf Seite *11*) besteht aus dem mittelst Spiritusflamme zu erhitzenden Siedekolben F und dem durch das Rohr R damit zu verbindenden Kühler K, in welchem die bei der Destillation erzeugten Dämpfe sich verdichten.

   Dem Apparat sind beigegeben:
   a) ein Messglas M mit einer dem Raumgehalt von 100 *cc* entsprechenden Marke;
   b) eine Bürette nebst Halter [2]). Dieselbe trägt eine mit 10 *cc* beginnende, von 2 zu 2 *cc* fortschreitende Eintheilung bis zu 300 *cc*; sie ist oben mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, unten mit einem Glashahn versehen;
   c) zwei kurze Thermo-Alkoholometer für 0 bis 30 und für 29 bis 57 Gewichtsprocente.

---

[1]) Diese Zeitschrift **29**, A. V. u. E. *20*.
[2]) Figur auf Seite *14*.

Die nachstehende Figur gibt die Aufstellung des Apparats beim Gebrauch. Kolben F und Kühler K hängen in den Ringen des Doppelträgers D; dieser wird von der Säule S gehalten, welche in das auf dem Kastendeckel vorgesehene Gewinde eingeschraubt ist. Das Rohr R lässt sich durch die Ueberwurfschraube r an den Kolben und durch eine zweite, etwas kleinere Ueberwurfschraube r[1] an den Kühler dicht anziehen; die Dichtung wird an beiden Stellen durch Lederplättchen gesichert. Der Kühlcylinder K umschliesst eine innen verzinnte Messing-



schlange, welche oben mit Rohr R in Verbindung steht und unten bei w aus dem Cylinder heraustritt. Der Deckel des letzteren trägt den Trichter T, dessen Fortsatzrohr bis nahe auf den Boden von K reicht, so dass das durch T eingefüllte Kühlwasser zuerst den unteren Theil der Schlange umspült. Das warm gewordene überschüssige Wasser fliesst durch das Rohr v und den übergezogenen Schlauch ab. Das obere Ende von v steigt bis über den Deckel des Cylinders K auf und liegt unter der Kappe u, welche für die vollständige Entleerung von K dient.

3. Der abzufertigenden Flüssigkeit ist nach gründlicher Durchrührung oder Durchschüttelung eine Probe zum Zweck der Ermittelung des Alkoholgehalts zu entnehmen. Die Probe ist zunächst darauf zu prüfen, dass ihre Beschaffenheit nicht den im § 1 der Anleitung zur Ermittelung des Alkoholgehalts im Branntwein unter b 1 angegebenen Voraussetzungen zuwiderläuft.

   Werden mittelst eines und desselben Abfertigungspapiers mehrere mit gleichem Branntweinfabrikat gefüllte Fässer oder Flaschen von annähernd gleich grossem, d. h. um nicht mehr als 10 % des kleinsten Gewichts von einander abweichendem Bruttogewicht und dementsprechendem Rauminhalt oder verschiedene Sorten von Fabrikaten in einer gleich grossen Anzahl von Flaschen von annähernd gleich grossem Rauminhalt zur Abfertigung gestellt, so kann zum Zweck der Ermittelung des Alkoholgehalts eine Durchschnittsprobe in der Art gebildet werden, dass nach gehöriger Umrührung des Inhalts aus der Mitte jedes Fasses, bei in Flaschen vorgeführten Fabrikaten aus einer hinreichenden Anzahl von Flaschen oder, falls verschiedene Sorten von Fabrikaten in Flaschen vorgeführt werden, aus einer gleich grossen Anzahl von Flaschen jeder Sorte, eine Probe von annähernd gleich grossem Volumen entnommen wird. Diese Proben werden in ein vollkommen reines und trockenes Gefäss geschüttet; sodann wird die Mischung gehörig umgerührt und aus derselben die dem Untersuchungsverfahren zu unterwerfende Probe entnommen.

4. Die Bürette wird senkrecht in den Halter eingespannt und bis zum Theilstrich 30 *cc* mit gewöhnlichem, körnigem (nicht pulverisirtem) Kochsalz gefüllt. Sodann werden mit dem Messglas M genau 100 *cc* des zu untersuchenden Fabrikats sorgfältig abgemessen und in die Bürette geschüttet. Das Messglas wird nach der Entleerung mit Wasser ausgespült, letzteres gleichfalls in die Bürette gegossen und dann noch so viel Wasser zugegossen, dass die Bürette bis zum Strich 270 *cc* gefüllt ist. Nunmehr wird die Bürette mit dem Glasstöpsel geschlossen, aus dem Halter genommen und kräftig geschüttelt. Hat sich das Salz ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand aufgelöst, so werden kleine Mengen Salzes zugesetzt und es wird damit unter fortwährendem kräftigem Schütteln so lange fortgefahren, bis auf dem Boden der Bürette eine Schicht ungelösten Salzes in Höhe von einigen Millimetern dauernd zurückbleibt. Anhaltendes und kräftiges Schütteln ist unbedingt erforderlich, damit eine vollständig gesättigte Salzlösung entsteht. Die Bürette wird sodann in den Halter wieder senkrecht eingespannt und bleibt etwa eine Stunde lang stehen. Die Beimischung von Salz hat den Zweck, in der abzufertigenden Flüssigkeit etwa enthaltene aromatische Bestandtheile (Ester u. s. w.) auszuscheiden. Sind solche Stoffe in dem Fabrikat vorhanden, so sondern sie sich auf der Oberfläche schwimmend als eine ölig scheinende dünne Schicht ab. Diese Absonderung wird

durch öfteres Anklopfen an die Bürette beschleunigt; auch werden hierdurch die etwa an der Wandung haftenden Tröpfchen der aromatischen Beimengungen zum Aufsteigen gebracht.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die in der Bürette enthaltene Menge der alkoholhaltigen Salzlösung durch Ablesen an der Theilung der Bürette festgestellt. Dabei ist zu beachten, dass in der etwa ausgeschiedenen öligen Schicht der aromatischen Bestandtheile Alkohol nicht enthalten ist; hat sich daher eine solche Schicht gebildet, so ist nur der unterhalb derselben befindliche Theil der Flüssigkeit zu berücksichtigen, mithin die Ablesung an derjenigen Stelle vorzunehmen, an welcher sich die obere, ölige Schicht von dem übrigen Inhalt der Bürette abscheidet.

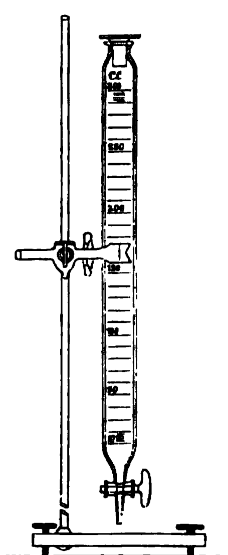
Von der auf diese Weise bestimmten Menge der alkoholhaltigen Lösung wird durch Oeffnen des Hahns der Bürette genau die Hälfte in den Siedekolben F des Destillirapparats langsam entleert. Sodann werden in diesen Kolben mit dem Messglase noch 100 *cc* Wasser hinzugefügt. Hierauf werden Kolben und Kühler in den Doppelträger D eingehängt und durch das mittelst der Ueberwurfschrauben r und r^1 fest angezogene Rohr R mit einander verbunden. Endlich wird der Kühler mit kaltem Wasser angefüllt, bis der Ueberschuss aus v abzulaufen beginnt. Wird nun der Kolben F erhitzt, so fliesst bald aus dem Kühler bei w eine klare Flüssigkeit in Tropfen ab, welche man in dem vorher mit reinem Wasser ausgespülten und sodann völlig entleerten Messglas M auffängt. Bei Fortsetzung der Erwärmung wird zunächst der obere Theil des Kühlers heiss; allmählich beginnt auch sein unterer Theil sich zu erwärmen. Tritt letzteres ein, so giesst man sofort in den Trichter von neuem so lange kaltes Wasser, bis der ganze Kühler sich wieder kalt anfühlt. Auf rechtzeitige Erneuerung des Kühlwassers ist in der ersten Hälfte der Destillation mit besonderer Aufmerksamkeit zu achten; im übrigen ist die Erneuerung während jeder Destillation zwei-, höchstens dreimal erforderlich. Besonders zweckmässig ist es, den Kühler, wo sich dazu Gelegenheit bietet, durch einen Gummischlauch mit der Wasserleitung in Verbindung zu setzen, so dass fortwährend kaltes Wasser denselben langsam durchfliesst.

Die Destillation ist so zu führen, dass ein directes Uebertreten der Flüssigkeit aus dem Destillirkolben durch den Kühler hindurch in das Messglas vermieden wird. Zu diesem Behufe ist auch auf die Grösse der Spiritusflamme zu achten; insbesondere empfiehlt es sich, die Flamme nur während des Anheizens nahe der Mitte des Kolbens zu halten, dagegen, sobald das Sieden eingeleitet ist und das Abtropfen von Flüssigkeit aus dem Kühler beginnt, die Lampe so weit zur Seite zu rücken, dass die Flamme nicht nur den Boden, sondern zum Theil auch den Mantel des Kolbens bestreicht. Proben, bei welchen fahrlässigerweise die Destillation so stürmisch erfolgt, dass

das Destillat nicht ausschliesslich in Tropfen, sondern zum Theil in zusammenhängendem Flusse abläuft, sind stets zu verwerfen.

Hat sich der Spiegel der Flüssigkeit im Messglas M allmählich der Marke genähert und liegt nur noch 1 bis 2 *mm* unterhalb derselben, so wird das Glas vom Ausfluss w entfernt und die Destillation durch Beseitigung der Spiritusflamme unterbrochen. Hierauf füllt man in das Messglas behutsam so viel Wasser ein, dass der Flüssigkeitsspiegel die Marke gerade erreicht; sodann durchschüttelt oder durchrührt man den Inhalt des Glases und senkt schliesslich von den zu dem Apparat gehörigen beiden kurzen Thermo-Alkoholometern das entsprechende ein. Sollte etwa beim Auffangen des Destillats im Messglas oder bei dem letzten Auffüllen desselben mittelst Wassers der Flüssigkeitsspiegel bis über die Marke angestiegen sein, so ist der Versuch zu verwerfen.

1/8 nat. Gr.



Vor der Prüfung einer zweiten Sorte von Fabrikaten ist das Verbindungsrohr R nach Lösen der Schrauben zu entfernen und der Kolben F zu entleeren. Eine sorgfältige Reinigung desselben, insbesondere von Rückständen an Salz, sowie der Bürette und des Messglases vor jeder neuen Untersuchung, wenn möglich mit warmem Wasser, ist unbedingt nöthig.

Bei dem Einlegen des Apparats und der Bürette in die zugehörigen Kasten erhalten die einzelnen Theile die in letzterem vorgemerkten Plätze.

Vor dem Einlegen des Kühlers ist dieser, der während des Gebrauchs stets mit Wasser angefüllt bleibt, zu entleeren, zu welchem Behufe die Kappe u abgeschraubt werden muss.

5. Die Ermittelung der scheinbaren Stärke des gewonnenen, genau 100 *cc* betragenden Destillats mit Hülfe des entsprechenden Thermo-Alkoholometers und die Ermittelung der wahren Stärke erfolgt nach Maassgabe der allgemeinen Vorschriften der §§ 7 und 10 der Anleitung unter Anwendung der Tafel 1, beziehungsweise 4.

   Aus Temperatur und wahrer Stärke des Destillats ermittelt man mittelst der Tafel 7 das Gewicht von 1 Liter des Destillats und durch Verschiebung des Kommas um 4 Stellen nach rechts das Gewicht von 10 000 Liter. Für diese Gewichtsmenge wird aus der wahren Stärke des Destillats mit Hülfe der Tafel 2, beziehungsweise 5, die entsprechende Litermenge reinen Alkohols gemäss § 11 der Anleitung, aber ohne Abrundung auf ganze Liter ermittelt. Die ge-

fundene Zahl multiplicirt man mit 2 und erhält dadurch die Zahl der Liter reinen Alkohols, welche in 10 000 Liter der zur Abfertigung gestellten Waare enthalten sind.

6. Behufs Ermittelung der Litermenge des abzufertigenden Fabrikats wird, falls letzteres sich in Gebinden befindet und der Rauminhalt der Gebinde nicht aichamtlich ermittelt ist, dieser Rauminhalt stets durch Vermessung der Gebinde mittelst des Längen- und Höhenmessers oder durch Nachvermessung auf nassem Wege festgestellt.

   Wird bei einer derartigen Abfertigung ein mit Fabrikat nicht vollständig befülltes Fass vorgefunden, so ist der Inhalt so weit zu ergänzen, dass die Tiefe der Leere am Spunde nicht mehr als 6 *cm* beträgt. Kann diese Auffüllung nicht geschehen, so ist der Inhalt nach Maassgabe des § 20 der im § 15 der Anleitung bezeichneten Conradischen »Anleitung zur Bestimmung des Literinhalts der Brennerei- und Brauereigeräthe u. s. w.« festzustellen.

   Ist das abzufertigende Fabrikat in Flaschen enthalten, so genügt es, durch probeweise Vermessung einiger der annähernd gleich grossen Flaschen die Litermenge der ganzen Post festzustellen.

7. Auf Grund der gemäss Nr. 5 für 10 000 Liter des abzufertigenden Fabrikats gefundenen Litermenge reinen Alkohols und der gemäss Nr. 6 festgestellten Litermenge der abzufertigenden Post gewinnt man durch Multiplication beider Zahlen und Verschiebung des Kommas um 4 Stellen nach links die in der abzufertigenden Post wirklich enthaltene Litermenge reinen Alkohols. Bruchtheile des Liters werden, wenn sie unter einem halben Liter sind, unberücksichtigt gelassen, anderenfalls auf ein ganzes Liter abgerundet. Die Berechnungen sind, soweit dies für die Nachprüfung nöthig ist, den Abfertigungspapieren beizufügen.

8. Beispiel:

   Es sei von 124 Litern Birnenessenz der Gehalt an reinem Alkohol zu ermitteln. Nachdem eine Probe von 100 *cc* in die Bürette gefüllt und nach entsprechendem Wasserzusatz mit Kochsalz gesättigt ist, sei nach einstündigem Stehen der Lösung, während dessen sich eine Schicht aromatischer Beimengungen oben abgesetzt hat, die oberste Grenze des übrigen Inhalts der Bürette bei dem Strich für 268 *cc* gefunden. Die Menge der alkoholhaltigen Kochsalzlösung beträgt hiernach 268 *cc*, wovon die Hälfte, 134 *cc*, in den Kolben abzulassen ist, indem der Hahn so lange geöffnet wird, bis die untere Fläche der öligen Schicht mit dem Strich 134 der Scala zusammenfällt. Man füllt nun 100 *cc* Wasser in den Kolben nach und destillirt in das Messglas 100 *cc* nach dem unter Nr. 4 beschriebenen Verfahren ab. Diese 100 *cc* Destillat mögen bei einer Temperatur von $+ 18^0$ eine scheinbare Stärke von 16,5 % haben; dann beträgt nach Tafel 1 die wahre Stärke 16 %. Ein Liter des Destillats wiegt nach Tafel 7

bei $+ 18^0$ und der wahren Stärke von 16 % 0,9737 *kg*, mithin wiegen 10 000 *l* 9737 *kg*. In 9737 *kg* sind bei 16 % wahrer Stärke nach Tafel 2 an reinem Alkohol enthalten, und zwar:

in 9000 *kg*	1818 *l*
« 700 «	141,4 «
« 37 «	7,5 «
zusammen in 9737 *kg*	1966,9 *l*

Das Doppelte, oder 3933,8 *l*, bildet den Alkoholgehalt von 10 000 *l* des abzufertigenden Fabrikats. Hiernach enthalten die vorgeführten 124 *l* des Fabrikats

$$\frac{124 \times 3933{,}8}{10\,000} = 48{,}77912$$

oder abgerundet 49 *l* reinen Alkohols.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 4. d. M. beschlossen, den nachstehend abgedruckten

Vorläufigen Bestimmungen über die Zollbehandlung der Verschnitt-Weine und Moste

nebst der zugehörigen

Anleitung für die Untersuchung von Verschnitt-Wein und Most auf den Alkohol-, beziehungsweise Fruchtzuckergehalt und Extractgehalt

die Genehmigung zu ertheilen.

Berlin, den 10. Februar 1892.

Der Reichskanzler.
In Vertretung: Freiherr von Maltzahn.

Vorläufige Bestimmungen über die Zollbehandlung der Verschnitt-Weine und Moste.[1])

4. Die Prüfung der Verschnitt-Weine und Moste auf den Alkohol-, beziehungsweise Fruchtzuckergehalt und Extractgehalt erfolgt nach Maassgabe der beigefügten Anleitung durch Chemiker, welche von der Directivbehörde zu bestellen und auf das Zollinteresse zu vereidigen sind. Besteht die Sendung aus zwei oder mehreren Gebinden, so hat sich die Untersuchung wenigstens auf die Hälfte der Gebinde zu er-

---

1) Hier sind nur die für den Chemiker wichtigen Abschnitte dieser Bestimmungen zum Abdruck gebracht.

strecken. Von jedem zu untersuchenden Gebinde ist dem bestellten Chemiker eine entsprechende, amtlich verschlossene Probe zu übersenden. Wenn durch ein seitens des zuständigen deutschen Consulats beglaubigtes Attest eines staatlich angestellten önotechnischen Beamten oder einer staatlichen önotechnischen Anstalt des Ursprungslandes dargethan ist, dass der vorgeführte Wein und Most die vorschriftsmässigen Eigenschaften eines Verschnitt-Weins oder Mostes besitzt, so kann nach dem Ermessen der Zoll- oder Steuerstelle eine probeweise Untersuchung Platz greifen oder auch von einer Untersuchung ganz abgesehen werden.

Muss nach dem Ergebniss der Untersuchung die Zulassung als Verschnitt-Wein und Most zum begünstigten Zollsatz auch nur für ein einziges Gebinde versagt werden, so sind sämmtliche Gebinde auf den Alkohol- beziehungsweise Fruchtzucker- und Extractgehalt zu untersuchen.

Die Zoll- oder Steuerstelle hat sich zu überzeugen, dass der declarirte Verschnitt-Wein in rothem Naturwein und der declarirte Verschnitt-Most in Most zu rothem Wein besteht. Ist dies zweifelhaft, so ist auf Kosten des Antragstellers das Gutachten eines geeigneten Sachverständigen, welcher entweder von Fall zu Fall durch Handgelübde auf das Zollinteresse verpflichtet werden oder ein für allemal auf das Zollinteresse vereidet sein muss, einzuholen.

Zum Nachweis der unmittelbaren Einfuhr des Verschnitt-Weins und Mostes aus dem Ursprungslande sind vom Antragsteller die Originalfrachtbriefe und auf Verlangen auch die bezüglichen Geschäftsbriefe vorzulegen.

5. Als Verschnitt-Weine und Moste, welche im Fall der vorschriftsmässigen Verwendung zum Verschneiden Anspruch auf Verzollung zum Satz von 10 M. für 100 *kg* haben, sind nur solche rothe Naturweine und Moste zu rothem Wein anzuerkennen, welche nach dem Ergebniss der Untersuchung oder nach dem vorgelegten önotechnischen Atteste mindestens 12 Volumenprocente Alkohol, beziehentlich im Most das entsprechende Aequivalent von Fruchtzucker, sowie im Liter bei 100 Grad Celsius mindestens 28 *g* trockenen Extract enthalten und bei denen die Eigenschaft als rothe Naturweine und Moste zu rothem Wein, sowie der unmittelbare Eingang aus dem Ursprungslande nicht zweifelhaft ist. Falls nur ein Theil der Gebinde auf den Alkohol-, beziehungsweise Zucker- und Extractgehalt untersucht worden ist, so ist für die nicht untersuchten Gebinde das Ergebniss der Untersuchung anzunehmen.

Die Kosten der Untersuchung einschliesslich der Versendung der Proben sind vom Antragsteller zu tragen.

6. Ueber das Ergebniss der Untersuchung ist von dem betreffenden Chemiker ein schriftliches Befundszeugniss auszustellen, aus welchem

für jedes untersuchte Gebinde der Alkohol-, beziehungsweise Fruchtzucker- und Extractgehalt ersehen werden kann. Das Befundszeugniss ist den zollamtlichen Abfertigungspapieren, erforderlichenfalls in amtlich beglaubigten Abschriften oder Auszügen, beizufügen. Ebenso ist mit den vorgelegten önotechnischen Attesten, wenn und in so weit wegen derselben von einer Untersuchung des Verschnitt-Weins und Mostes abgesehen wurde, und mit den etwaigen Gutachten über die Eigenschaft des Verschnitt-Weins und Mostes als rother Naturwein und Most zu rothem Wein zu verfahren. Amtsseits ist die in letzterer Beziehung gewonnene Ueberzeugung und der Befund über die unmittelbare Einfuhr des Verschnitt-Weins und Mostes aus dem Ursprungslande in den Abfertigungspapieren schriftlich niederzulegen.

Anleitung für die Untersuchung von Verschnitt-Wein und Most auf den Alkohol-, beziehungsweise Fruchtzuckergehalt und Extractgehalt.

1. Die Feststellung des Alkoholgehalts im Wein hat nach Maassgabe der vom Bundesrath erlassenen Vorschriften, betreffend die Abfertigung von Liqueuren, Fruchtsäften, Essenzen, Extracten und dergleichen[1]) zu erfolgen. Dabei ist jedoch davon abzusehen, den Wein vor der Probenahme durchzurühren oder durchzuschütteln. Auch kommt der Zusatz von Salz vor der Destillation in Wegfall, da Ester im Wein nicht in erheblicher Menge vorhanden sind und der in denselben enthaltene Alkohol nicht abzurechnen ist. Dagegen muss, wenn das erste Destillat sauer ausfällt, neutralisirt und nochmals destillirt werden, bevor die Messung vorgenommen wird.

2. Zur Feststellung des Fruchtzuckergehalts im Most ist die entnommene Probe zunächst mittelst Blut- oder Knochen-Kohle zu klären und dann als solche zu polarisiren. Sodann wird die Probe zur Verjagung des Alkohols abgedampft und die Inversions-Polarisation nach Anlage B der Ausführungs-Bestimmungen zum Zuckersteuer-Gesetz vom 9. Juli 1887[2]) ausgeführt. Daraus berechnet sich der Gehalt an Saccharose, welche etwa von Natur vorhanden oder zugesetzt sein kann, und mit Hülfe dieser Procentzahl diejenige Linksdrehung, welche nach der Inversion durch die Saccharose veranlasst wurde. Durch Subtraction letzterer Zahl von der nach Clerget (zu vergleichen die Instruction zur Untersuchung von Chocolade etc. auf ihren Gehalt an Rohrzucker, diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. *40* ff.) berechneten ganzen Linksdrehung wird die dem natürlichen Zuckergehalt des Mostes entsprechende Linksdrehung gefunden. Aus dieser lässt sich der Procentgehalt des Mostes

---

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **31**, A. V. u. E. *10* ff.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **28**, A. V. u. E. *6* ff.

an Zucker berechnen, indem, wenn das Normal-Gewicht in 100 *cc* Wasser gelöst wurde, — 32,66 Grad des Polarisations-Instruments gleich 100 Theilen Zucker des Mostes gesetzt werden. Das Aequivalent von Alkohol ist 48,46 für 100 Zucker.

3. Der Gehalt des Weins und Weinmostes an trockenem Extract ist entweder in der Weise zu ermitteln, dass 2—3 *g* Substanz mit viel trockenem ausgeglühtem Sand vermischt und in flachen Schalen bei 100 Grad getrocknet werden, bis constantes Gewicht erreicht ist, oder dass der beim Destilliren (vergl. Ziffer 1) gebliebene Rückstand durch Zusatz von Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht und unter Berücksichtigung der Temperatur mit Brix'scher Spindel gemessen wird. Bei der Berechnung sind 28 % = 28 Grad Brix, also 28 ‰ = 2,8 Grad Brix zu setzen.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892.

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preussen etc. verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundesraths und des Reichstags, was folgt:

§ 1.

Die nachbenannten Stoffe, nämlich:

Lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergl.),
Baryumverbindungen,
Borsäure,
Glycerin,
Kermesbeeren,
Magnesiumverbindungen,
Salicylsäure,
unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit,
unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker,
Strontiumverbindungen,
Theerfarbstoffe

oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, dürfen Wein, weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, Anderen als Nahrungs- oder Genussmittel zu dienen, bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden.

§ 2.

Wein, weinhaltige und weinähnliche Getränke, welchen, den Vorschriften des § 1 zuwider, einer der dort bezeichneten Stoffe zugesetzt ist, dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden.

Dasselbe gilt für Rothwein, dessen Gehalt an Schwefelsäure in 1 *l* Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in 2 *g* neutralen schwefelsauren Kaliums vorfindet. Diese Bestimmung findet jedoch auf solche Rothweine nicht Anwendung, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen.

§ 3.

Als Verfälschung oder Nachmachung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) ist nicht anzusehen:

1. Die anerkannte Kellerbehandlung einschliefslich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiss, Gelatine, Hausenblase u. dergl.), von Kochsalz, Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen; jedoch darf die Menge des zugesetzten Alkohols bei Weinen, welche als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als 1 Raumtheil auf 100 Raumtheile Wein betragen;

2. die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein;

3. die Entsäuerung mittelst reinen gefällten kohlensauren Kalks;

4. der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung; jedoch darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extractstoffen und Mineralbestandtheilen nicht unter die bei ungezuckertem Wein des Weinbaugebiets, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden.

§ 4.

Als Verfälschung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 ist insbesondere anzusehen die Herstellung von Wein unter Verwendung

1. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf ganz oder theilweise ausgeprefste Trauben;

2. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Weinhefe;

3. von Rosinen, Korinthen, Saccharin oder anderen als den im § 3 No. 4 bezeichneten Süssstoffen, jedoch unbeschadet der Bestimmung im Absatz 3 dieses Paragraphen;

4. von Säuren oder säurehaltigen Körpern oder von Bouquetstoffen;

5. von Gummi oder anderen Körpern, durch welche der Extractgehalt erhöht wird, jedoch unbeschadet der Bestimmungen im § 3 No. 1 und 4.

Die unter Anwendung eines der vorbezeichneten Verfahren hergestellten Getränke oder Mischungen derselben mit Wein dürfen nur unter einer ihre Beschaffenheit erkennbar machenden oder einer anderweiten, sie von Wein unterscheidenden Bezeichnung (Tresterwein, Hefenwein, Rosinenwein, Kunstwein oder dergl.) feilgehalten oder verkauft werden. Der blosse Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein gilt nicht als Verfälschung bei Herstellung von solchen Weinen, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen.

§ 5.

Die Vorschriften in den §§ 3 und 4 finden auf Schaumwein nicht Anwendung.

§ 6.

Die Verwendung von Saccharin und ähnlichen Süssstoffen bei der Herstellung von Schaumwein oder Obstwein einschliesslich Beerenobstwein ist als Verfälschung im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 anzusehen.

§ 7.

Mit Gefängniss bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis zu eintausendfünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

1. wer den Vorschriften der §§ 1 oder 2 vorsätzlich zuwiderhandelt;
2. wer wissentlich Wein, welcher einen Zusatz der im § 3 No. 4 bezeichneten Art erhalten hat, unter Bezeichnungen feilhält oder verkauft, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, dass ein derartiger Zusatz nicht gemacht ist.

§ 8.

Ist die im § 7 No. 1 bezeichnete Handlung aus Fahrlässigkeit begangen worden, so tritt Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder Haft ein.

§ 9.

In den Fällen des § 7 No. 1 und § 8 kann auf Einziehung der Getränke erkannt werden, welche diesen Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft oder feilgehalten sind, ohne Unterschied, ob sie dem Verurtheilten gehören oder nicht. Ist die Verfolgung oder Verurtheilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbstständig erkannt werden.

§ 10.

Die Vorschriften des Gesetzes vom 14. Mai 1879 bleiben unberührt, soweit die §§ 3 bis 6 des gegenwärtigen Gesetzes nicht entgegenstehende Bestimmungen enthalten. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 11.

Der Bundesrath ist ermächtigt, die Grenzen festzustellen, welche

a. für die bei der Kellerbehandlung in den Wein gelangenden Mengen der im § 3 No. 1 bezeichneten Stoffe, so weit das Gesetz selbst die Menge nicht festsetzt, sowie
b. für die Herabsetzung des Gehalts an Extractstoffen und Mineralbestandtheilen im Falle des § 3 No. 4

maassgebend sein sollen.

§ 12.

Der Bundesrath ist ermächtigt, Grundsätze aufzustellen, nach welchen die zur Ausführung dieses Gesetzes, sowie des Gesetzes vom 14. Mai 1879

in Bezug auf Wein, weinhaltige und weinähnliche Getränke erforderlichen Untersuchungen vorzunehmen sind.

§ 13.

Die Bestimmungen des § 2 treten erst am 1. October 1892 in Kraft.

Urkundlich unter Unserer Höchsteigenhändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insiegel.

Gegeben im Schloss zu Berlin, den 20. April 1892.

(L. S.) **Wilhelm.**

von Boetticher.

Bekanntmachung, betreffend die Ausführung des Gesetzes über den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 29. April 1892.

Auf Grund des § 11 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 20. April 1892 (Reichs-Gesetzbl. S. 597) hat der Bundesrath beschlossen, die Grenzen für die Herabsetzung des Gehalts an Extractstoffen und Mineralbestandtheilen (§ 3 No. 4 des Gesetzes), wie folgt, festzustellen:

Bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaubezirk entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung

a. der Gesammtgehalt an Extractstoffen nicht unter 1,5 *g*, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extractgehalt nicht unter 1,1 *g*, der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extractgehalt nicht unter 1 *g*,

b. der Gehalt an Mineralbestandtheilen nicht unter 0,14 *g*

in einer Menge von 100 *cc* Wein herabgesetzt werden.

Berlin, den 29. April 1892.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers.
von Boetticher.

Bekanntmachung.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 19. v. M. beschlossen, der Instruction für die zolltechnische Unterscheidung des Talgs etc., die Untersuchung der Consistenz thierischer Fette und die Denaturirung des Talgs schmalzartiger Consistenz in der nachstehend abgedruckten veränderten Fassung die Zustimmung zu ertheilen.

Berlin, den 2. Juni 1892.

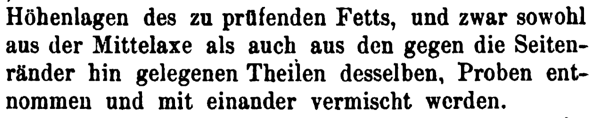
Der Reichskanzler.
In Vertretung: Freiherr v. Maltzahn.

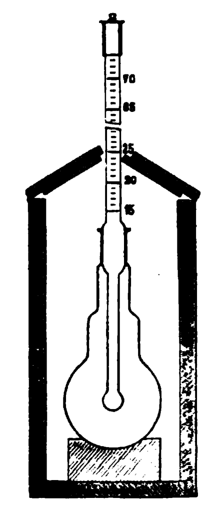
Instruction
für

I. die zolltechnische Unterscheidung des Talgs und der unter No. 26 i des Zolltarifs fallenden Kerzenstoffe,
II. die Untersuchung der Consistenz thierischer Fette und
III. die Denaturirung des Talgs schmalzartiger Consistenz.[1])

I. Zur Entscheidung der Frage, ob eine zur zollamtlichen Abfertigung gestellte Waare als Talg zum Zollsatze von 2 M. für 100 *kg* nach No. 26 l des Zolltarifs anzusprechen oder zu den unter dem Namen Stearin in den Handel kommenden, nach No. 26 i zum Zollzatze von 10 M. für 100 *kg* zu tarifirenden, festen, harten Fettsäuregemischen der Stearin- und Palmitinsäure und ähnlichen Kerzenstoffen zu rechnen sei, bietet deren Untersuchung nach blossem Augenschein, Geruch oder durch Anfühlen keine Sicherheit. Von den Zollstellen ist deshalb zu diesem Zweck, sofern die Waare nicht nach ihrer sonstigen Beschaffenheit als schmalzartiges Fett nach No. 26 h des Tarifs zum Zollsatze von 10 M. für 100 *kg* zu behandeln ist, oder für dieselbe nicht ohne weiteres der Zollsatz der No. 26 i des Tarifs angeboten wird, stets die Prüfung derselben in Bezug auf ihren Erstarrungspunkt vorzunehmen. Liegt der ermittelte Erstarrungspunkt nicht über 40° C., so ist die Waare als Talg, bei höher liegender Temperatur aber als Stearin zu verzollen.

Behufs der Prüfung ist eine Durchschnittsprobe der Waare in der Weise herzustellen, dass mittelst eines Bohrlöffels aus verschiedenen


Höhenlagen des zu prüfenden Fetts, und zwar sowohl aus der Mittelaxe als auch aus den gegen die Seitenränder hin gelegenen Theilen desselben, Proben entnommen und mit einander vermischt werden.



Die Feststellung des Erstarrungspunkts hat mittelst des hierneben abgebildeten Apparates (die Figur stellt die hintere Hälfte desselben nach Entfernung der vorderen durch einen senkrechten ebenen Schnitt dar) zu erfolgen. Derselbe besteht aus einem mit Klappendeckel versehenen, viereckigen Kasten von Buchenholz von 70 *mm* lichter Weite, 144 *mm* lichter Höhe und 9 *mm* Wandstärke, einem Glaskolben. dessen Kugel einen Durchmesser von 49—51 *mm* hat, und einem in den Hals des Kolbens eingeschliffenen Thermometer. In der Mitte des Bodens des Kastens ist ein 22 *mm* hoher Kork befestigt; derselbe hat eine kleine Vertiefung in Form einer Kugelschale, in welche der Kolben zu stehen kommt. Wenn das in den Kolbenhals eingeschliffene Thermometer in den Schliff eingesetzt wird, fällt der Mittelpunkt seiner Kugel mit demjenigen der Kugel des Kolbens in einen Punkt. In dem Schliff

---

1) Hier nicht abgedruckt, weil für den analytischen Chemiker nicht von Wichtigkeit.

des Thermometers ist parallel zu der Axe eine Rinne angebracht, so dass die Luft in dem Kölbchen über dem Fette immer unter dem Druck der Atmosphäre steht, wenn man die Schliffflächen rein hält. Werden die beiden Klappen, welche den Deckel des Kastens bilden, heruntergelassen und in dieser Lage durch zwei Haken befestigt, so halten sie das Thermometer, welches eine Durchbohrung in der Mitte des Deckels gerade ausfüllt, und mit ihm den Kolben in der richtigen Lage fest. Der Hals des Kolbens ist unten etwas erweitert (25 *mm* weit), damit die Kugel beim Erkalten des Fetts sicher voll bleibt, wenn man das flüssige Fett bis zu der Marke am Halse, etwa 10 *mm* über der Kugel, eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 *mm* Durchmesser, der dünnere Theil des Thermometers 5 *mm* und der Schliff 12 *mm*. Die Theilung des Thermometers geht bis zu 75 ^{0} C. in $^{1}/_{5}$ Graden, die Thermometerröhre hat aber ein etwas grösseres Reservoir, so dass das Thermometer bis zu 120 ^{0} C. erhitzt werden kann, ohne zu platzen.

Das Verfahren der Feststellung des Erstarrungspunktes, welches etwa zwei Stunden Zeit in Anspruch nimmt, ist folgendes:

Man bringt 150 *g* der Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Fetts in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie nach dem Eintritt der Schmelzung noch $^{1}/_{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade stehen und füllt alsdann aus der aussen abgetrockneten Schale Fett in das Kölbchen des Apparates bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem der Schliff, wenn nöthig, abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt, wenn das Thermometer auf 50 ^{0} C. gesunken ist, an, den Stand desselben mit Zwischenräumen von 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben.

Bei hartem Talg fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt einige Minuten stehen, steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Bei weichem Talg fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand gibt den Erstarrungspunkt an.

Längeres Erhitzen des Fetts auf dem Wasserbade als $^{1}/_{2}$ Stunde ist unschädlich. Eine genaue Regelung der Temperatur des Zimmers, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, ist, wenn dieselbe von einer gewöhnlichen Zimmertemperatur nicht sehr stark abweicht, nicht erforderlich. Das Abkühlen des mit einer Temperatur von 100 ^{0} C. in den Kolben gebrachten Fetts auf 50 ^{0} C. dauert etwa $^{3}/_{4}$ Stunden. Wenn die Untersuchung beendet ist, bringt man das Fett in dem Kölbchen durch Einstellen des letzteren in siedendes Wasser zum Schmelzen, nimmt erst dann das Thermometer heraus, giesst das Fett aus und spült das erkaltete Kölbchen mit einigen Cubikcentimetern Aether einigemal aus.

Bestehen über die Richtigkeit der Ermittelungen nach dem Verfahren der Prüfung des Fetts in Bezug auf den Erstarrungspunkt

Zweifel oder Meinungsverschiedenheiten, oder handelt es sich um die Unterscheidung des Stearins von dem sogenannten Presstalge, d. i. dem unreinen Pressrückstande des unzersetzten Talgs von der Kunstbutterfabrikation, dessen Erstarrungspunkt in der Regel über 40° C. liegt, so hat eine Untersuchung der von der Waare zu entnehmenden Durchschnittsprobe in Bezug auf ihren Gehalt an Fettsäure im Wege des Titrirverfahrens durch Sachverständige einzutreten. Wird bei der Titration in der Waarenprobe ein Gehalt von mehr als 25 Procent freier Fettsäure ermittelt, so ist die betreffende Waare als Stearin oder Stearinsäuremasse anzusehen.

II. Bestehen bei der zollamtlichen Abfertigung eines nicht in Schmalz von Schweinen oder Gänsen bestehenden thierischen Fetts Zweifel darüber, ob dasselbe bei einer Temperatur von 14—15° R. beziehungsweise 17,5—18,5 C. schmalzartige Consistenz zeigt oder nicht, so hat eine Untersuchung des Fetts auf seine von dem Gehalt an flüssigen Oelen bedingte grössere oder geringere Diffusions-(Fleckenbildungs)-Fähigkeit zu erfolgen und sind solche Fette, deren Diffusionsfähigkeit diejenige eines aus gleichen Gewichtsmengen Schweineschmalz und Rindertalg zusammengesetzten Normalfetts übersteigt, als Fette von schmalzartiger Consistenz zu behandeln.

Das Normalfett haben die Zollabfertigungsstellen selbst zu bereiten, indem sie Schweineschmalz und Rindertalg von einem als reell bekannten Schlächter kaufen, gleiche Gewichtsmengen derselben in einem Gefäss mischen uud das Gemisch durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser zusammenschmelzen. Beim Einkauf des Schweineschmalzes ist besonders darauf zu achten, dass dasselbe nicht bereits, wie häufig geschieht, vom Schlächter mit Talg versetzt worden ist. Das Normalfett ist in dicht verschlossenen, mit eingefetteten Glasstöpseln versehenen Präparatenflaschen aufzubewahren und von Zeit zu Zeit, spätestens nach Ablauf von drei Monaten, zu erneuern.

Von dem zu prüfenden Fett ist eine Durchschnittsprobe nach dem unter I angegebenen Verfahren herzustellen.

Die Vergleichung der Diffusionsfähigkeit dieser Durchschnittsprobe mit derjenigen des Normalfetts ist in einem zugfreien Raum vorzunehmen, dessen Temperatur etwa 17,5 C. beträgt. Sowohl die Durchschnittsprobe als auch das Normalfett sind bei der Prüfung gleichzeitig, jedoch gesondert, wie folgt zu behandeln: zunächst ist das Fett einer Umschmelzung zu unterziehen, um eine etwa eingetretene Abthranung (Abscheidung der härteren Bestandtheile, des Stearins und Palmitins, von den weicheren, dem Oleïn) zu beseitigen. Nach dem vollständigen Erkalten wird das Fett in einem Porzellanmörser während zehn Minuten mässig zerrieben und demnächst sofort mittelst eines Metallspatels in ein dünnwandiges Gefäss von Glas oder Porzellan übergeführt. Eine Viertelstunde nach dem Aufhören des Reibens wird es mittelst des Spatels in eine auf englischem Löschpapier festgehaltene Metallhülse übertragen. Die letztere, ein Stück einer Messingröhre, muss $^1/_2$ *mm* stark, innen 20 *mm* weit und 5 *mm* hoch sein und an zwei gegenüber liegenden Stellen angelöthete

Fortsätze besitzen. Beim Uebertragen des Fettes ist das Löschpapier mit einer Glasplatte zu unterlegen und die Metallhülse durch Anlegen des Zeige- und des Mittelfingers auf die angelötheten Fortsätze auf das Papier aufzudrücken; die Hülse ist mit dem Fett so sorgfältig bis zum Rande zu füllen, dass Luft enthaltende Lücken nicht entstehen. Eine Stunde nach dem Aufsetzen des Fettes erfolgt die Vergleichung der von der Durchschnittsprobe und von dem Normalfett auf dem Löschpapier erzeugten Fettflecke. Ist derjenige der Durchschnittsprobe grösser als derjenige des Normalfetts, so ist das zu prüfende Fett als solches von schmalzartiger, ist er gleich gross oder kleiner, so ist dasselbe als von nicht schmalzartiger Consistenz anzusehen.

Bei grösseren Fettposten von augenscheinlich gleicher Beschaffenheit und gleichem Ursprung genügt es, wenn aus einem Viertel der Zahl der zugehörigen Fässer je eine Durchschnittsprobe entnommen und mit dem Normalfett verglichen wird. Ergibt sich jedoch hierbei die schmalzartige Consistenz des Fetts auch nur für ein Fass der Post, so ist die Prüfung auf sämmtliche Fässer derselben auszudehnen.

Besteht über das Ergebniss der nach dem vorstehend angegebenen Verfahren angestellten Ermittelung Meinungsverschiedenheit, so hat in zweiter Instanz eine Ermittelung des Erstarrungspunktes der durch Verseifung einer entsprechenden Durchschnittsprobe aus der streitigen Waare gewonnenen Fettsäuren durch einen Sachverständigen zu erfolgen. Wird hierbei ein Erstarrungspunkt von 40 ° C. oder weniger ermittelt, so ist die betreffende Waare als schmalzartiges Fett im Sinne der No. 26 h des Zolltarifs anzusehen.

Der betreffende Sachverständige hat folgendes Verfahren anzuwenden:

100 *g* des zu prüfenden Fetts werden in einem mit einem Uhrglase bedeckten, ungefähr 1,5 Liter fassenden Becherglase mit 30 *g* Kalihydrat, 100 *cc* absolutem Alkohol und 40 *cc* Wasser $^3/_4$ Stunden lang auf einem siedenden Wasserbade erwärmt und mit einem Liter kochendem Wasser vermischt; die dadurch vollständig verseifte Masse wird in 200 *cc* heisser verdünnter Schwefelsäure (1 Volum concentrirte Schwefelsäure auf 4 Volumen Wasser), welche sich in einem etwa zwei Liter fassenden Becherglase befindet, unter lebhaftem Umrühren in einem dünnen Strahle eingegossen. Das Gemisch wird nun noch zwei bis drei Minuten lang stark durchgerührt und dann auf einem Wasserbade bis zur klaren Abscheidung der Fettsäure erhitzt. Die unter der flüssigen Fettsäure befindliche, schwach getrübte Lösung wird vermittelst eines mit einem Glashahn versehenen Hebers möglichst vollständig entfernt.

Alsdann ist eine kleine Probe der abgeschiedenen Fettsäure auf ihre Löslichkeit in alkoholischem Ammoniak zu prüfen; wenn nicht klare Lösung erfolgt, ist die Verseifung zu wiederholen.

Die in dem Becherglase zurückgebliebene Fettsäure wird einmal mit $1^1/_2$ Liter heissem Wasser gewaschen und nach Entfernung der wässrigen Flüssigkeit mittelst des Hebers noch warm in den Glaskolben des oben unter I beschriebenen Apparats bis zur Marke eingefüllt, worauf die Feststellung des Erstarrungspunkts nach der ebendaselbst gegebenen Anleitung, soweit dieselbe sich auf harten Talg bezieht, erfolgt.

Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch cursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A.V. u. E.)

Chemisches Laboratorium zu Wiesbaden.

Das chemische Laboratorium verfolgt wie bisher den Zweck, junge Männer, welche die Chemie als Haupt- oder Hülfsfach erlernen wollen, auf's Gründlichste in diese Wissenschaft einzuführen und mit ihrer Anwendung in der Industrie und den Gewerben, im Handel, der Landwirthschaft etc. bekannt zu machen. (Special-Curse für chemisch-technische Analyse, organische Chemie, Lebensmittel-Untersuchung, Bakteriologie.) Es bietet auch Männern reiferen Alters Gelegenheit zu chemischen Arbeiten jeder Art.

Beginn des nächsten Sommersemesters am **24. April 1893.**

Den praktischen Unterricht im Laboratorium leitet der Unterzeichnete im Vereine mit seinen Söhnen, Professor Dr. H. Fresenius, Dr. W. Fresenius, und seinem Schwiegersohne, Dr. E. Hintz.

Vorlesungen werden im kommenden Sommersemester folgende gehalten:

1. **Experimentalchemie** (Chemie der nichtmetallischen Elemente), in $4^1/_2$ Stunden wöchentlich, von Herrn Professor Dr. H. Fresenius.
2. **Experimentalphysik** (Statik, Dynamik, Akustik, Optik), in 3 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. W. Fresenius.
3. **Stöchiometrie nebst Uebungen in chemischen Berechnungen** (als Ergänzung des praktischen Unterrichts im Laboratorium), in Stunden nach Erforderniss, von Herrn Dr. W. Fresenius (unentgeltlich).
4. **Organische Chemie** (Sumpfgasderivate, Kohlenhydrate, Cyanverbindungen, Kohlensäurederivate), in $4^1/_2$ Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. E. Hintz.
5. **Ausgewählte Abschnitte aus der chemischen Technologie** (Brennmaterialien; Beleuchtungsmaterialien und Zündwaaren; Technologie des Wassers, Mineralwasserfabrikation, künstliche Eisbereitung; Schiesspulver; Thonwaaren; Glasfabrikation; Kalk, Mörtel, Cement, Gyps), in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Professor Dr. E. Borgmann.
6. **Chemie der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände und deren Untersuchung im Sinne des Gesetzes vom 14. Mai 1879** (Trinkwasser, künstliche Mineralwasser; Wein; Bier; Gewürze; Kaffee und Kaffee-Surrogate; Thee; Cacao, Chocolade; Conditoreiwaaren; Kleiderstoffe; Tapeten; Spielwaaren; Küchengeschirre; Petroleum), in $1^1/_2$ Stunden wöchentlich, von den Herren Professor Dr. H. Fresenius, Professor Dr. E. Borgmann, Dr. W. Fresenius und Dr. E. Hintz.
7. **Hygiene** (Wohnung, Wasserversorgung, Entfernung der Abfallstoffe, Volksernährung) mit Demonstrationen, in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. med. G. Frank.
8. **Mikroskopie** (praktische Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln), in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Professor Dr. E. Borgmann.
9. **Technisches Zeichnen** (praktische Anleitung zur Ausführung von Maschinen- und Bau-Zeichnungen), in 4 Stunden wöchentlich, von Herrn Architekten J. Brahm.

Statuten und Vorlesungs-Verzeichnisse sind durch C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden oder durch den Unterzeichneten unentgeltlich zu beziehen.

Wiesbaden, im Januar 1893.

Dr. R. Fresenius,
Geheimer Hofrath und Professor.



Chemisches Laboratorium zu Wiesbaden.

An meinem chemischen Laboratorium habe ich eine mit allen Hülfsmitteln der Neuzeit ausgestattete Abtheilung für Hygiene und Bakteriologie eingerichtet. Dieselbe steht unter specieller Leitung des Docenten für Hygiene, Herrn Dr. med. G. Frank.

Zu den bisherigen praktischen Cursen und Vorlesungen sind in Folge dessen neu hinzugekommen:

A. Vorlesungen:

Hygiene (im Sommersemester: Wohnung, Wasserversorgung, Entfernung der Abfallstoffe, Volksernährung; im Wintersemester: Beziehungen der Mikro-Organismen zu Gährungen und Krankheiten) mit Demonstrationen, in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. med. G. Frank.

B. Praktische Curse und bakteriologische Uebungen unter Leitung des Herrn Dr. med. G. Frank.

Für dieselben ist folgendes Programm festgesetzt:

Lehrgegenstand sind die gebräuchlichen Methoden zum Studium der gährungs- und krankheitserregenden Mikro-Organismen. Besonders berücksichtigt werden die im Kaiserlichen Gesundheitsamt üblichen hygienisch wichtigen Methoden zur Untersuchung von Luft, Trinkwasser, Boden, Nahrungsmitteln.

Die bakteriologischen Uebungen bieten Gelegenheit sich mit der Anwendung der bakteriologischen Untersuchungsmethoden eingehender vertraut zu machen, resp. selbstständige Arbeiten auf diesem Gebiete auszuführen.

Wer sich an diesen Uebungen betheiligen will, muss einen Platz in der hygienisch-bakteriologischen Abtheilung ganztägig oder halbtägig belegen, und zwar — wenn nicht anderweitige Vereinbarungen stattgefunden haben — für ein Semester.

Die Arbeitszeit dauert Vormittags von 8—12½ Uhr, Nachmittags von 2—5 Uhr. Am Samstag Nachmittag wird nicht gearbeitet, weil diese Zeit zur Reinigung der Laboratoriumsräume erforderlich ist.

Die Theilnehmer an diesen Uebungen haben sich zu beschaffen:

1. Ein geeignetes Mikroskop (mit Oelimmersion).
2. Mikroskopir- und Secirbestecke.
3. Kleinere, beim Mikroskopiren nothwendige Utensilien, wie Objectträger, Deckgläschen, Pincette, Platinnadeln, Spritzflasche u. dergl., welche jedem Eintretenden in Form eines Inventars vom Laboratorium gegen Berechnung geliefert werden können.

Die sonst erforderlichen grösseren und theureren Apparate, sowie Reagentien, Farbstofflösungen etc. stellt das Laboratorium, resp. gestattet deren Mitbenutzung. Die Theilnehmer sind für Beschädigungen der von ihnen benutzten Apparate verantwortlich und haben eventuell den verursachten Schaden zu vergüten. Auch die Kosten für Anschaffung und Wartung von Versuchsthieren haben die Theilnehmer zu tragen. Der Gasverbrauch wird billigst berechnet.

Das Honorar beträgt für ganztägiges Arbeiten 250 Mark pro Semester, für halbtägiges Arbeiten 150 Mark pro Semester.

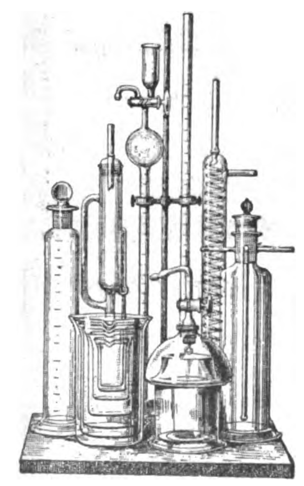
Treten Aerzte, in bakteriologischen Arbeiten schon Geübtere etc. zur Erlangung grösserer Uebung in bestimmten Untersuchungsmethoden oder zur Ausführung specieller Arbeiten für kürzere Zeit in die hygienisch-bakteriologische Abtheilung ein, so wird das Honorar pro Woche mit 20 Mark berechnet.

Das Honorar für die bakteriologischen Curse beträgt pro Semester 50 Mark.

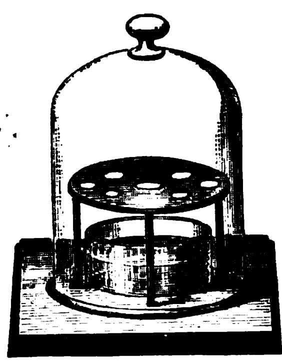
Das nächste Sommersemester beginnt am **24. April 1893.** Statuten und Vorlesungs-Verzeichnisse sind durch **C. W. Kreidel's Verlag** in **Wiesbaden** oder durch den Unterzeichneten unentgeltlich zu beziehen.

Wiesbaden, im Januar 1893.

Dr. R. Fresenius,
Geheimer Hofrath und Professor.







Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Probe aus den drei Bänden des Technolog. Wörterbuchs.

Zink *n. (& m.)* (Met., Chem.) *Zinc, zink, spelter.* Zinc *m.*, spiauter *m.*
Chinesisches Z—. *Chinese zinc,* Toutenego *m.*, toutenag *m.*, tutenag *m.*, toutenaque *m.*
Z—arbeiter *m.* (Met.) *Zinc-worker.* Zingueur *m.*, zinqueur *m.*
Z—bedachung *f.* (Dachd.) *Zinc-covering.* Couverture *f.* en zinc, toiture *f.* en zinc.
Z—beschlag *m.* (Schiffb.) *Zinc-sheathing.* Doublage *m.* en zinc.
Z—blech *n.* (Techn.) *Sheet-zinc, zinc-plate.* Zinc *m.* laminé, feuille *f.* de zinc.
Z—blende *f.*, **Blende** *f.* (Bergb., Miner.) *Blende, sulphide of zinc, (Cornw.:) black jack, mock lead or wild.* Blende *f.*, minerai *m.* de zinc sulfuré, zinc *m.* sulfuré.
Z—blumen *f. pl.*, **weisses Nicht(s)** *n.*, **Philosophenwolle** *f.*, **Z—oxyd** *n.* (Chem.) *Flowers pl. of zinc, oxide of zinc.* Fleurs *f. pl.* de zinc, oxyde *m.* de zinc.
Z—blüte *f.* (Miner.) *Zinc-bloom.* Carbonate *m.* de zinc, zinconise *f.*, fleur *f.* de zinc.
Z—boden *m.* (Schiffb.) *Sieh* Zinkbeschlag.
Z—chlorid *n.*, **salzsaures Zink** *n.* (Chem.) *Chloride of zinc.* Chlorure *m.* de zinc.
Z—dach *n.* *Zinc-roof, zinc-covered roof.* Toit *m.* couvert en zinc.
Z—eisenerz *n.* (Miner.) *Sieh* Franklinit.
Z—erz *n.* (Miner.) *Zinc-ore.* Minerai *m.* de zinc.
Z—gelb *n.*, **chromsaures Z—oxyd** *n.* (Chem.) *Chromate of zinc, zinc-yellow.* Chromate *m.* de zinc, jaune *m.* de zinc.
Z—glas *n.*, **Kieselzink** *n.*, **Galmei** *m.* (Miner.) *Siliceous oxide of zinc, electric calamine.* Zinc *m.* oxydé silicifère, calamine *f.*

---

to Insulate *v. a.*, **to Isolate** *v. a.* (Phys.) *Isoliren.* Isoler.
Insulation *s.* *Die Isolation.* Isolation *f.*
Insulator *s.* (Phys.) *Der Isolator, der Nichtleiter.* Isolateur *m.*
Insulator *s.* (Phys., Telegr.) *Der Isolirschemel, der Isolator.* Isoloir *m.*
Insurance *s.* *Die Assecuranz, die Versicherung.* Assurance *m.*
Insurance-broker *s.* *Der Assecuranzmakler.* Courtier *m.* de l'assurance.
Insurance-company *s.* *Die Assecuranzcompagnie, der Versicherungsverein.* Compagnie *f.* d'assureurs, société *f.* d'assurance.
Insurance-office *s.* *Das Assecuranzcomptoir.* Bureau *m.* *ou* chambre *f.* d'assurance.
to Insure *v. a.* *Versichern.* Assurer.
Insured *s.* *Der Versicherte.* Assuré *m.*
Insurer *s.* *Der Versicherer.* Assureur *m.*
Intact, Untouched *adj.* (Min.) *Unverritzt.* Intact.
Integer *s.*, **Integer number** *s.*, **Whole number** *s.* (Math.) *Die ganze Zahl.* Nombre *m.* entier.
Inter-joist *s.*, **Intertignium** *s.* (Carp.) *Die Balkenweite, das Balkenfach.* Entrevous *m.*
Interleave *v. a.* (Book-b.) *Durchschiessen.* Interfolier.
Interloper *s.* (Mar.) *Der Schmuggler, der Kaper, der Kreuzer, welcher sich so nahe an der Grenze hält, um gelegentlich auch Schiffe in fraglichem Fahrwasser anzuhalten.* Interlope *m.*
Intermittant-light *s.* (Mar.) *Das unterbrochene Feuer.* Feu *m.* à éclat.

Mur de clôture, M— d'enceinte. *Die Umfriedigungsmauer, Einfriedigungsmauer, Ringmauer.* Enclosure-wall, close-wall.
M— de côté d'un haut-fourneau. *Der Backenstuhl.* Sidewall.
M— coupé. *Die Mauer mit Oeffnungen zum Einlegen der Balken.* Wall with timber-holes.
M— crénelé (Arch.) *Die gezinnelte Mauer.* Battled *or* embattled wall.
M— crénelé, M— de défense (Fort.) *Die Verteidigungsmauer, Schartenmauer, krenelierte Mauer.* Loop-holed wall.
M— de culée, Culée *f.* **d'un pont.** *Die Stirnmauer, der Landpfeiler.* End-wall, head-wall of a bridge.
M— en décharge. *Die Entlastungsmauer.* Discharged-wall.
M— déchaussé. *Die Mauer mit entblöstem Grund.* Bare-based wall.
M— détaché (Fort.) *Die freistehende Mauer.* Detached revetment.
M— d'échiffre, M— en échiffre d'un escalier. *Die Wangenmauer.* Carriage-wall, string-wall.
M— extérieur, M— de pourtour. *Die Aussenmauer, Umfassungsmauer.* External wall, out-wall.
M— de face, Muraille *f.* **de face.** *Die Vorderwand, die Frontmauer.* Front-wall.
M— de fortification (Fort.) *Die Festungsmauer.* Fortress-wall.
M— de foyer, autel. *Die Feuerbrücke.* Bridge, fire-bridge.
M— de garde. *Die Schutzwehr.* Breast-work, parapet.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

PROFESSOR, VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

SECHSTES HEFT.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1892.

Inhalt des sechsten Heftes.

Originalabhandlungen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von **W. Fresenius,** unter Mitwirkung von **W. Schranz.**

Redaction geschlossen am 20. November 1892.

Druck von C. Ritter in Wiesbaden.

